

Self Assembled Monolayers of novel Thiols

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

DISSERTATION

von Uwe Heinfried Mundil
aus Bremen

1. Referent: Professor Dr. Henning Menzel
2. Referent: apl. Professor Dr. Christoph Tegenkamp
eingereicht am: 15.05.2013
mündliche Prüfung (Disputation) am: 25.10.2013

Druckjahr 2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Oktober 2003 bis 15. Mai 2013 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Menzel angefertigt. Die praktischen Arbeiten wurden dabei in der Zeit vom 01. Oktober 2003 bis 31. August 2007 an der Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig in der Abteilung TC Makromolekularer Stoffe durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Menzel danke ich für die Möglichkeit, dieses interessante Thema im Rahmen eines VW-Projektes zu bearbeiten.

Für die Übernahme des Koreferates und einiger interessanter Einblicke in die Physik danke ich Herrn apl. Prof. Dr. Tegenkamp.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Menzel danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima und ständige Hilfsbereitschaft. Insbesondere möchte ich Dr. Pohle für ständige Diskussionsbereitschaft und das gute „Büroklima“ bei starkem Kaffee danken. Dr. Dempwolf danke ich für viele hilfreiche Tipps und Anregungen zu meinen ersten Entwürfen dieser Arbeit.

Für die grandiose Hilfe bei vielen organisatorischen Fragen möchte ich Frau Schirmer, Frau Vogel und Frau Scherbarth danken. Sie waren immer hilfsbereit und hatten ein offenes Ohr.

Weiterhin danke ich Dr. Baumgart für die Synthese von einigen Thiolen für meine Experimente. Dipl.-Phys. Gardinowski und Dr. Schmeidel danke ich für die Durchführung zahlreicher STM und XPS Untersuchungen meiner Substanzen und Monoschichten.

Dr. Schellhammer danke ich für seine endlose Geduld und das Durchgehen der Manuskripte auf der Suche nach Fehlern.

für meinen Vater...

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Aufgabenstellung	8
3	Gold als Substrat für Monoschichten	9
3.1	Allgemeiner Überblick	9
3.2	Methodik und Charakterisierung	11
4	„Self Assembled Monolayer“ – Monoschichten aus verschiedenen Molekülen	15
4.1	„Self Assembled Monolayer“	16
4.2	Alkylthiole auf Gold	18
4.3	Molekülauswahl für die Monoschichtbildung	20
4.4	Synthesen der Templatmoleküle	23
4.5	<i>Self Assembling</i> Experimente zur Herstellung geordneter Monoschichten	26
4.6	Ergebnisse	39
5	Kinetik des „Self Assembling“ Prozesses	41
5.1	Theoretische Grundlagen	41
5.1.1	Mechanismus des <i>Self Assembling</i> von Alkylthiolen auf Au(111)	42
5.1.2	Adsorptionsmodell nach Langmuir	45
5.2	Erweiterung der Langmuir-Gleichung	47
5.3	Vergleich von Molekülen mit verschiedenen Kopfgruppen im <i>Self Assembling</i> .	49
5.3.1	1-Dodecanthiol (1)	50
5.3.2	1-Dodecyl-thioacetat (3)	55
5.3.3	1-Dodecyl- <i>tert</i> -butyl-thioether (4)	60
5.4	Ergebnisse	65
6	Zusammenfassung	68
7	Charakterisierung von organischen Monoschichten	70
7.1	Kontaktwinkel (CA)	70
7.2	Ellipsometrie	71
7.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	73
7.4	FT-IR-Messungen mit streifendem Einfall an Metalloberflächen (GIR-FTIR) .	74

7.5	Oberflächenplasmon Resonanz (SPR)	74
7.5.1	Durchführung eines SPR-Experiments	78
8	Experimenteller Teil	81
8.1	Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien	81
8.1.1	Lösungsmittel	81
8.1.2	Absolutierung von 1-Dodecanthiol für das <i>Self Assembling</i>	82
8.1.3	Absolutierung von Diisopropylamin	82
8.2	<i>freeze pump and thaw</i> Verfahren	82
8.3	Synthese von 1-Iod-4-thioacetylbenzol	83
8.4	Synthese von 1,4-Bis[(trimethylsilyl)-ethinyl]-benzol	84
8.5	Synthese von 1,4-Diethinyl-benzol	86
8.6	Synthese von 1-Dodecyl-thioacetat	87
8.7	Synthese von 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (OPE)	88
A	Anhang	95
A.1	REM-Aufnahmen	95
A.2	FT-IR-Spektren	98

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy
ATR	Attenuated Total Reflection
CA	Kontaktwinkel
DCM	Dichlormethan
FKP	Festkörperphysik
FTIR	Fourier Transformation Infrared
GA	Gold Arrandee TM
GIR-FTIR	Grazing Angle Incident Reflection - Fourier Transformation Infrared
HOPG	Hochorientiertes Pyrolitisches Graphit
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Massenspektroskopie
k	Geschwindigkeitskonstante
k_d	Geschwindigkeitskonstante (durch Zusammenfassen mit $d_0 = 1$)
k_L	Geschwindigkeitskonstante (aus der ursprünglichen Langmuir-Gleichung 5.3)
LB-Film	Langmuir-Blodgett-Film
MCB	Mechanically Controlled Break-Junctions
OMBE	Organic Molecular Beam Epitaxy
OPE	2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
SAM	Self Assembled Monolayer
SEM	Scanning Electrone Microscope
SHG	Second Harmonic Generation
SPR	Surface Plasmon Resonance
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TA	Tilt Angle
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
THF	Tetrahydrofuran
TSG	Template Stripped Gold
TTF	Tetrathiafulvalene
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	X-ray Photon Spectroscopy

1. Einleitung

Molekulare Elektronik ist ein Forschungsfeld, in dem immer mehr Wissenschaftler aus verschiedenen Disziplinen gemeinsam an aktuellen Fragestellungen arbeiten. Getrieben wird diese Entwicklung durch die ständige Miniaturisierung integrierter Schaltkreise und elektronischer Bauteile, welche die Siliziumtechnologie bald an ihre Grenzen stoßen lässt. [1]

Die Entwicklung der elektronischen Bauteile nahm ihren Anfang zu Beginn des 20. Jahrhunderts mit der Röhrentechnologie über die Entwicklung des Transistors um 1950 bis hin zum heutigen integrierten Mikrochip. Dabei verringerte sich die Größe dieser Bauteile von ca. 5 cm bei einer Röhre bis hin zu $5\text{ }\mu\text{m}$ eines integrierten Mikrochips. Die Probleme der Siliziumtechnologie liegen in der Dichte der Schaltkreise innerhalb eines Mikrochips, wodurch Tunnelströme und Hitzeentwicklung immer mehr zu kritischen Einflüssen werden. Durch die Verwendung einzelner Moleküle, um elektronische Funktionen zu realisieren, ist es hingegen theoretisch möglich, die Miniaturisierung bis an ihre physikalische Grenze zu treiben [2]. Die größten wissenschaftlichen Herausforderungen sind hierbei die Kontaktierung der Moleküle, die Stabilität und der Hitzetransport in solchen molekularelektronischen Bauteilen [3]. [1]

Wissenschaftlich befindet sich das Forschungsfeld der molekularen Elektronik an der Schwelle zwischen *proof of principle* und der Optimierung einzelner Anwendungen für die technische Verwertung [1, 4]. Um 1974 haben AVIRAM und RATNER einen molekularen Gleichrichter vorgestellt, der auf theoretischen Überlegungen beruhte [5]. Dieser vorgeschlagene Gleichrichter besteht aus Tetracyanochinodimethan (TCNQ) als π -Donor und Tetrathiafulvalene (TTF) als π -Akzeptor, welche durch eine σ -Brücke getrennt sind (siehe auch Abbildung 1-1 a)) [5]. Aus diesem prinzipiellen Aufbau sind diverse molekulare Dioden entwickelt und realisiert worden [1]. Zum Beispiel haben METZGER ET AL. das zwitterionische Molekül aus Abbildung 1-1 b) als Langmuir-Blodgett-Film (LB-Film) zwischen zwei Aluminiumelektroden gebracht und den gleichrichtenden Effekt bestätigt [6]. Von KUSHMERICK ET AL. wurde später das Oligophenylen-ethynylene Derivat aus Abbildung 1-1 c) zwischen zwei Goldelektroden immobilisiert und eine asymmetrische Strom-Spannungscharakteristik gemessen [7].

Aus den bisherigen Forschungsarbeiten ergeben sich sehr unterschiedliche Fragestellungen. Zum einen gilt es, neue Moleküle zu finden, die in der Lage sind, die elektronischen Eigenschaften der bisher über die Siliziumtechnologie zugänglichen elektronischen Bauteile zu übernehmen oder die Auswahl sogar zu erweitern. Zum anderen müssen aber auch die Rahmenbedingungen geschaffen werden: eine Kontaktierung in einem Schaltkreis ist unabdingbar

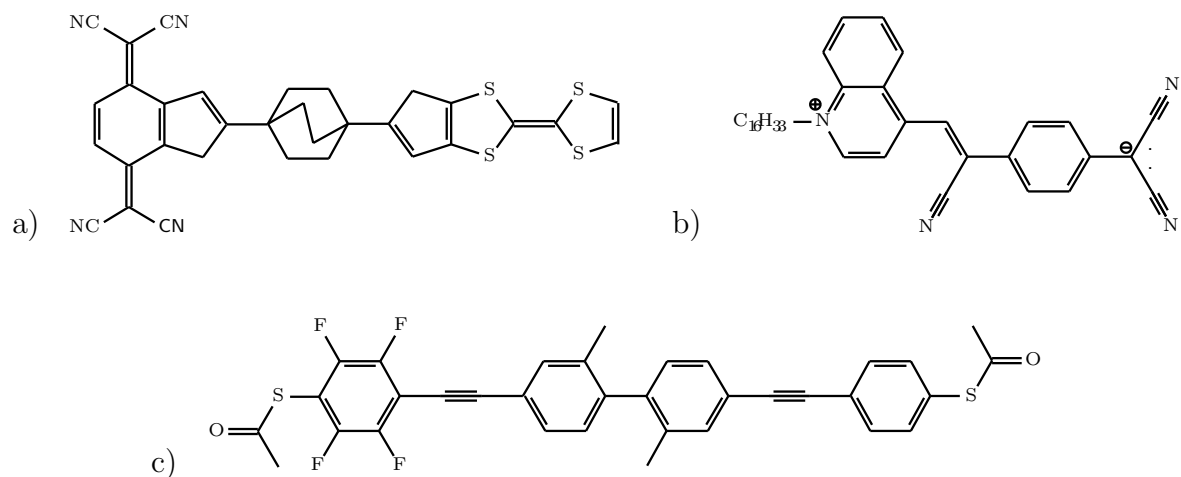


Abbildung 1-1: verschiedene molekulare Gleichrichter; a) theoretisch entwickeltes Molekül von AVIRAM und RATNER (1974), b) für die Verwendung im Langmuir-Blodgett-Film($C_{16}H_{33}Q-3CNQ$), c) zur Anbindung als SAM auf Gold (Oligophenylene-ethynylene (OPE) Derivat)

für den Einsatz neuartiger Moleküle in der Elektronik. Die bisherige Technologie verbindet Schaltkreise über Metallleitungen, die ein Vielfaches der Größe eines einzelnen Moleküles betragen. Zur Nutzung einzelner Moleküle als elektronisches Bauteil müssen die funktionellen Gruppen selektiv mit dem Schaltkreis verbunden werden. Es liegt auf der Hand, dass hier neue Techniken und Methoden entwickelt werden müssen, um diese Aufgabe zu meistern [8]. Daraus resultiert die Herausforderung, neuartige Moleküle zu synthetisieren, zu untersuchen und daraus im besten Fall eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung aufzustellen, die es in der Zukunft ermöglicht, gezielt elektronische Eigenschaften einzustellen. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine entsprechende analytische Methodik, die es erlaubt, eine Vielzahl von Molekülen auf eine schnelle und einfache Art und Weise elektronisch zu charakterisieren.

In den letzten Jahren sind Methoden für ein solches *Screening* entwickelt worden [9]. Bisher beruhen fast alle auf elektrischen Messungen, die mit Gold als Elektrodenmaterial arbeiten. Auf Grund der hohen Affinität zwischen Schwefel und Gold kann das zu vermessende Molekül über eine solche Funktionalität daran gebunden werden. Der so hergestellte elektronische Kontakt ermöglicht die elektronische Charakterisierung. Dabei muss allerdings der Elektrodenabstand genau auf das Molekül eingestellt werden. Hierbei bewegen sich die Abstände im Nanometer-Bereich und stellen ganz besondere Herausforderungen an den Herstellungsprozess. Eine vergleichsweise einfache Methode ist durch eine Monoschicht auf einer planaren Goldfläche gegeben, welche ideal mittels „scanning tunneling microscopy“ (STM) untersucht

werden kann [10]. Das Gold bildet hierbei die Rückelektrode für die Untersuchungen. Eine solche Anordnung, wie sie in Abbildung 1-2 gezeigt ist, bietet die Möglichkeit, die ausgebildete Struktur eines Films zu untersuchen. Über die Spitze eines STM kann ein kleines Ensemble an Molekülen hinsichtlich seiner elektronischen Eigenschaften charakterisiert werden.

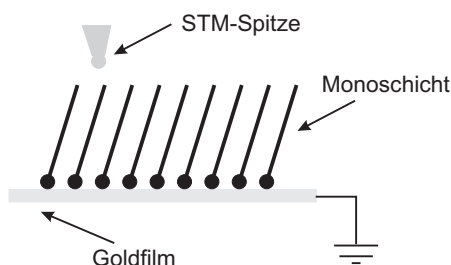


Abbildung 1-2: Schema einer Monoschicht, die mittels STM elektronisch charakterisiert wird

Für Einzelmolekülmessungen sind aber andere Anordnungen, wie z.B. „mechanically controlled break-junctions“ (MCB), besser geeignet. Hierbei wird auf einem flexiblen Substrat eine Goldstruktur aus zwei großen Bereichen erzeugt, die mit einer dünnen Brücke verbunden sind. Dieses Substrat wird dann in einer Dreipunktanordnung (siehe Abbildung 1-3) eingespannt und durch Hochfahren der Stellschraube langsam gebogen. Während dieses Vorgangs

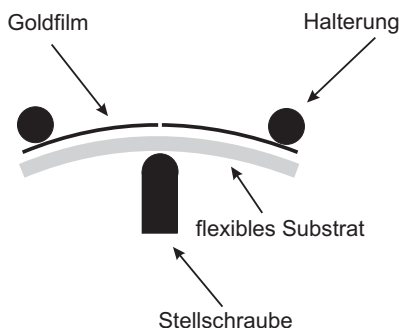


Abbildung 1-3: Schema einer Anordnung, um eine MCB (mechanically controlled break-junction) zu erhalten

wird der elektrische Widerstand durch das Gold beobachtet, der sprunghaft ansteigt, sobald die dünne Goldbrücke bricht. Durch langsames Zurückziehen des mittleren Stempels kann dann gezielt ein Elektrodenabstand im Nanometerbereich eingestellt werden. Durch Auftropfen einer Lösung des zu untersuchenden Moleküls wird es in den erzeugten Spalt eingebracht. Geeignete Ankergruppen sorgen dann für eine Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem Metall. [11]

Alkylthiole sind dafür bekannt, dass sie mittels *Self Assembling* gut geordnete Monoschichten auf Au(111) ausbilden [12]. „Self Assembled Monolayer“ (SAM) werden diese selbst

organisierenden Monoschichten genannt, welche besonders am Beispiel des 1-Dodecanthiols weitreichend untersucht wurden. Zur Herstellung muss das entsprechende Goldsubstrat lediglich für eine relativ kurze Zeit in eine Lösung des Alkylthiols gegeben werden. Durch Abspaltung des Wasserstoffs wird eine kovalente Thiolatbindung des Schwefels zum Gold ausgebildet, welche auch die Stabilität dieser Monoschichten ausmacht [13, 14]. Die Schwefelgruppen sind aber immer noch mobil auf der Goldoberfläche, woraus die Möglichkeit der Strukturverdichtung und dadurch resultierend eine Erhöhung der Ordnung in der Monoschicht herrührt. Wegen dieser Eigenschaften und der einfachen Herstellung bieten die SAMs ein großes Potential für die Verwendung in der Technik, um spezielle Oberflächenstrukturen mit gezielten Eigenschaften zu erzeugen [15].

Von besonderem Interesse für das *Self Assembling* sind Moleküle, die im Gegensatz zu den Alkylthiolen keine elektrischen Isolatoren sind. Mit solchen Molekülen lassen sich Strukturen erzeugen, die besondere elektronische Eigenschaften aufweisen. Chemisch betrachtet braucht es hierfür Moleküle, die über die gesamte Struktur konjugiert sind, um einen elektrischen Leiter zu erzeugen. Aber auch andere Strukturen, wie sie weiter oben beschrieben und beispielhaft in Abbildung 1-1 gezeigt sind, sind möglich. Die gezeigten Moleküle weisen nicht-lineare Strom-Spannungskennlinien auf, wie sie ansonsten durch elektronische Bauteile erzeugt werden [5]. Außerdem wäre eine direkte Nutzung von mit einer Schutzgruppe versehenen Molekülen für die industrielle Verwendung ein großer Vorteil in Bezug auf Lagerstabilität und Prozessierbarkeit.

2. Aufgabenstellung

In der Molekularen Elektronik gibt es mittlerweile vielerlei Ansätze für Techniken zur Kontaktierung einzelner Moleküle. Hier sind die in Kapitel 1 vorgestellte STM-Methode, welche sich einen SAM auf Gold zu nutze macht, oder die MCB-Technik, bei der einzelne Moleküle in den definierten Spalt eingebracht werden, zu erwähnen. Die bisher durchgeführten Untersuchungen beschränken sich allerdings meist auf einfache und konjugierte π -Systeme, wie *n*-Alkan- oder *n*-Alkenthiole. Die STM-Methode ist jedoch gut geeignet, Moleküle mit unterschiedlichen Strukturen auf einfache Art und Weise elektronisch zu charakterisieren, sofern eine Monoschicht erzeugt werden kann. Hierzu sind molekular möglichst glatte Substratoberflächen obligatorisch. Die Herstellung kann sehr aufwändig sein. Für Gold zum Beispiel gibt es etablierte Methoden, wie das „Template Stripping“ oder das definierte Aufdampfen im Hochvakuum. Die Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften sind durch unterschiedliche Strukturen der resultierenden Monoschichten auf Grund der Beweglichkeit der Alkylketten oder der Starrheit von Molekülen, wie sie in Abbildung 1-1 c) beispielhaft gezeigt ist, sicherlich unterschiedlich. Hinzu kommt der Einfluss der Kopfgruppe auf die Kinetik der Bildungsreaktion solcher Schichten. Von einem einfachen Thiol (-SH) zu einer Acetylgeschützten Spezies (-SAc) verlangsamt sich vermutlich die Reaktionsgeschwindigkeit, falls die Abspaltung der Acetylschutzgruppe überhaupt in-situ möglich ist. Daraus resultiert eine veränderte Reaktionskinetik, welche sich in chemisch andersartigen Schichten und veränderten Stabilitäten bemerkbar machen kann. Um eine *Screening*-Methode erfolgreich etablieren zu können, ergeben sich also folgende Fragen:

- a) Wie kann ein Goldsubstrat mit geringer Oberflächenrauigkeit hergestellt werden?
- b) Ist das *Self Assembling* grundsätzlich für eine schnelle *Screening*-Methode auf diesen Goldsubstraten geeignet?
- c) Kann das *Self Assembling* auch mit Molekülen angewendet werden, deren Kopfgruppen eine Schutzgruppe tragen?
- d) Welchen Einfluss haben diese Schutzgruppen auf die Oberflächenreaktion?
- e) Kann dieser Einfluss bestimmt und quantifiziert werden?
- f) Kann die Kinetik Aufschluss über die einzelnen Reaktionsschritte des *Self Assemblies* geben?

3. Gold als Substrat für Monoschichten

Für das *Self Assembling* von Molekülen mit Thiol-Kopfgruppen wird eine geeignete Metalloberfläche benötigt [16, 17]. In der Literatur haben sich wegen der einfachen Handhabung und der Verfügbarkeit Gold und Silber als Substrat durchgesetzt [17]. Das *Self Assembling* ist auf diesen beiden Metallen sehr gut untersucht und beschrieben [16, 17, 18]. Am einfachsten lässt sich *Self Assembling* aus Lösung anwenden, da hier Moleküle mit Thiol-Kopfgruppen auf beiden Oberflächen geordnete Monoschichten bilden [18].

3.1 Allgemeiner Überblick

Silber und Gold stehen im Periodensystem in der Gruppe 11 und gelten als edle Metalle. Der edle Charakter ist beim Gold deutlich ausgeprägter als beim Silber. Dies zeigt schon die höhere erste Ionisierungsenergie beim Gold von 9,2 eV, im Vergleich zu 7,6 eV beim Silber, und die Sublimationsenthalpie von 366 kJ/mol, im Vergleich zu 251 kJ/mol [19]. Der Schmelzpunkt von elementarem Gold liegt bei 1063 °C und die elektrische Leitfähigkeit beträgt $4,1 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, welches ungefähr 70 % der Leitfähigkeit von Silber ist [19]. Alle Metalle aus der Gruppe 11 weisen eine kubisch flächenzentrierte Struktur auf [19]. In Abbildung 3-1 ist eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit eingezeichneter (111)-Ebene dargestellt. Bei einer (111)-Ebene an der Oberfläche muss man sich einen Schnitt durch die Elementarzelle auf dieser vorstellen, um ein Bild von der Lage der Atome an der Oberfläche zu erhalten [19, 20]. An der Oberfläche liegt diese Kristallstruktur bevorzugt als (100) oder (111) Fläche vor, wobei für Gold die (111) Fläche energetisch günstiger ist [20].

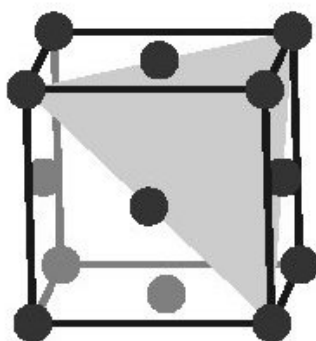


Abbildung 3-1: Kubisch flächenzentriertes Gitter mit dargestellter (111)-Ebene

Für Monoschichten gilt im allgemeinen, dass die Ordnung nur so gut wie die des darunter

liegenden Metallfilms sein kann [21]. Um hochgeordnete Monoschichten erzeugen zu können, muss die Metalloberfläche eine sehr geringe Rauigkeit aufweisen [21]. Am geeignetsten sind atomar glatte Oberflächen, da sich so die Defekte nicht auf die Bildung der Monoschicht und deren Struktur übertragen [13, 18]. Zur Charakterisierung mittels optischer Methoden sind glatte Oberflächen ebenfalls besser geeignet, da die Streueffekte an Defekten im Metallfilm verringert sind bzw. vollkommen entfallen. Dies zeigt sich z.B. bei der Ellipsometrie oder auch der „grazing angle incident reflection - fourier transformation infrared“ (GIR-FTIR) Spektroskopie.

Möglichst glatte Goldoberflächen lassen sich nach verschiedenen Methoden herstellen. Besonders einfach und seit langem erprobt ist das langsame Aufdampfen auf ein geeignetes Trägersubstrat [13, 21]. Durch sorgfältiges Wählen der Aufdampfbedingungen, wie z.B. Geschwindigkeit und Temperatur, lassen sich sehr glatte Oberflächen erzielen [13, 22]. Die erreichbare Qualität solcher Metallfilme hängt stark von der Rauigkeit und Struktur des gewählten Substrats ab [21]. Als Substrate werden Materialien verwendet, die eine im molekularen Bereich glatte Oberfläche aufweisen [22]. Anwendung finden am häufigsten und erfolgreichsten das hochorientierte pyrolytische Graphit (HOPG) und Schichtglimmer (Mica) [21]. Das Mica ist besonders gut geeignet, weil seine Gitterkonstante ($k = 5,2 \text{ \AA}$) der von Gold ($k = 4,08 \text{ \AA}$) recht ähnlich ist [21]. Durch Verwendung einer Replikatechnik, auch *template stripping* genannt, wird ein Abbild der Micaoberfläche erzeugt [21]. Durch sorgfältiges Aufdampfen auf eine frisch gespaltene Micaoberfläche, die zuvor bei ungefähr 300°C im Hochvakuum entgast wurde, erhält man ein Mica-Goldsubstrat, auf welches wiederum ein Träger aufgebracht werden kann [22]. Als Träger kann z.B. ein Siliziumwafer oder eine Glasplatte verwendet werden, die mit einem Epoxid-Kleber aufgeklebt wird [22]. Zieht man von diesem „Sandwich“-Substrat (siehe auch Abbildung 3-2) das Mica ab, so erhält man eine sehr glatte Oberfläche, welche „Template Stripped Gold“ (TSG) genannt wird [21].



Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau eines „Template stripped Gold“ (TSG) Substrates

Der Epoxidkleber kann problematisch bei der Verwendung von Lösungsmitteln sein. Im folgenden *Self Assembling* kann er sich als störend oder unbeständig erweisen [22]. Deshalb wurden weitere Möglichkeiten entwickelt, einen Träger „aufzukleben“ [22]. Zum Einen kann

Nickel über *Elektroplating* auf die aufgedampfte Goldoberfläche direkt aufgebracht werden [22]. Zum Anderen ist es möglich, mittels *solid state welding* eine Metallschicht auf das Gold aufzubringen [23]. Bei dieser Methode wird das Metall in einer Presse durch Druck und längere Einwirkzeit miteinander verbunden [23]. Besonders günstig ist es, auf den Träger ebenfalls eine Goldschicht aufzudampfen, welche dann direkt mit dem aufgedampften Goldfilm verbunden wird [23]. Diese spezielle Variante wird *Gold-on-Gold welding* genannt [23]. Egal durch welche Methode das TSG hergestellt wurde, kann es anschließend unmittelbar vor der experimentellen Verwendung zwischen dem aufgedampften Goldfilm und dem Mica gespalten werden [21, 23]. Der Vorteil dieser Technik liegt in der durch das Mica geschützten Goldoberfläche. Dadurch ist eine Lagerung des Substrates an der Luft möglich, ohne die Oberfläche zu verunreinigen [21]. Besonders wichtig ist dies bei der Herstellung von Silberoberflächen, da sie für ihre starke Neigung zur Oxidation bekannt sind [21].

Bei sorgfältiger Wahl der Herstellungsbedingungen können Rauigkeiten von $0,2\text{ nm}^1$ erreicht werden. Hierzu muss das Mica direkt vor der Bedampfung frisch gespalten werden, und dann in der Aufdampfanlage bei hohen Temperaturen entgast werden. Danach erfolgt die Bedampfung in der Regel mit einem 200 nm dicken Goldfilm bei einer Geschwindigkeit von ca. $0,4\text{ nm/s}$ [21]. Anschließend kann der Träger über die bereits erwähnten Methoden aufgebracht werden [21].

3.2 Methodik und Charakterisierung

Nach dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung einer atomar glatten Oberfläche mittels *template stripping* wurden in Kooperation mit dem Institut für Festkörperphysik (FKP) in der Abteilung Oberflächen an der Leibniz Universität Hannover die Mica Plättchen (Muscovit - V1-Qualität) mit Gold bedampft. Es wurden 250 nm in einem Zeitraum von 7 h aufgebracht. Auf diese Oberfläche wurde eine Glasplatte mit dem Epoxidkleber Epo-Tek 377 von POLYTEC GmbH aufgeklebt und für ca. 2 h bei 150°C ausgehärtet. Auf Grund der Beständigkeit des verwendeten Epoxidklebers und der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel konnte auf Methoden wie das *solid state welding* zum Aufbringen des Trägers verzichtet werden. Das so hergestellte Substrat (siehe auch Abbildung 3-2) wurde unmittelbar vor der Verwendung in THF gelegt und nach mehreren Minuten das Mica mit Hilfe eines Klebestreifens vorsichtig von der Oberfläche abgezogen. Die so freigelegte Goldoberfläche wies einen fortschreitenden (adv.)

¹ ermittelt mit STM [21]

Kontaktwinkel von $66\text{--}79^\circ$, und einen rückschreitenden (rec.) Kontaktwinkel von $54\text{--}62^\circ$ auf, woraus eine mittlere Hysterese von $10\text{--}21^\circ$ resultiert (Details zur Kontaktwinkelmessung siehe Kapitel 7.1). Die Literaturwerte für aufgedampft Gold werden mit $47^\circ \pm 5^\circ$ [24] oder sogar $20^\circ\text{--}25^\circ$ [25] berichtet. Eine von Verunreinigungen freie Au(111)-Oberfläche weist einen sehr niedrigen Kontaktwinkel auf, welcher innerhalb kurzer Zeit (mehrere Minuten) auf Grund von Verunreinigungen langsam ansteigt [25]. Nach ca. 1000 min kann der Konaktwinkel bis auf 75° ansteigen, weshalb die Spaltung der TSG-Substrate erst unmittelbar vor der Verwendung erfolgt [25]. Mittels STM wurde im FKP die Rauigkeit dieser Oberflächen mit einem Wert zwischen 0,84 nm und 1,31 nm ermittelt. In der Literatur sind deutlich niedrigere Oberflächenrauigkeiten von 0,15 nm bis 0,3 nm beschrieben [18, 21, 26]. Erste Versuche mit 1-Dodecanthiol, Monoschichten auf diese TSG-Substrate aufzubringen, stießen bei der anschließenden Charakterisierung auf Schwierigkeiten. Bei der Untersuchung mittels GIR-FTIR mit p-polarisiertem IR-Licht konnte die notwendige Auflösung der C-H Schwingungen im Bereich von $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ nicht erreicht werden. Dies ist auf die oben beschriebene Rauigkeit der Goldsubstrate zurückzuführen. Eine glatte Oberfläche, die das ohnehin schon durch den Polarisator und den streifenden Einfall abgeschwächte IR-Licht nicht übermäßig streuen darf, ist für eine solche Methode unabdingbar.

Die Herstellung von TSG ist in der Literatur zwar als sehr gute Methode beschrieben, um atomar glatte Goldoberflächen zu erhalten, jedoch stellte sich das Problem mit der hohen Rauigkeit dieser Oberflächen. Leider stand vor Ort keine Aufdampfanlage zur Verfügung, so dass die Zeiten zwischen den verschiedenen Arbeitsgängen während der Herstellung zum Teil mehrere Tage betrugen. Ebenfalls scheint das Substrat beim Aufkleben der Glasplatte mechanisch stark beansprucht zu werden, so dass Fehlstellen und Unebenheiten auf der Goldoberfläche resultieren. Diese machten sich in zum Teil schon für das bloße Auge sichtbaren Stufen und Rillen auf der später freigelegten Goldoberfläche bemerkbar.

Zur Lösung dieser Problematik fand das Gold ArrandeeTM (GA) von DR. DIRK SCHRÖER als passendes und käuflich erhältliches Substrat Anwendung. Hierbei handelt es sich um ein Borsilikatglas als Träger mit einer Dicke von $0,7\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$, auf dem eine Chromschicht ($2,5\text{ nm} \pm 1,5\text{ nm}$) als Haftsicht und eine finale Goldschicht mit einer Dicke von $250\text{ nm} \pm 50\text{ nm}$ aufgebracht wurde [27]. Unbehandelt ist es ebenfalls extrem rau, wie eine „scanning electron microscope“ (SEM)-Aufnahme (siehe Abbildung 3-3 – a)) zeigt. Wobei man hier bedenken muss, dass im SEM lediglich die Dichte des Materials durch den Elektronenstrahl erfasst wird und SEM somit eine indirekte Methode ist. In der Literatur ist jedoch eine *flame*

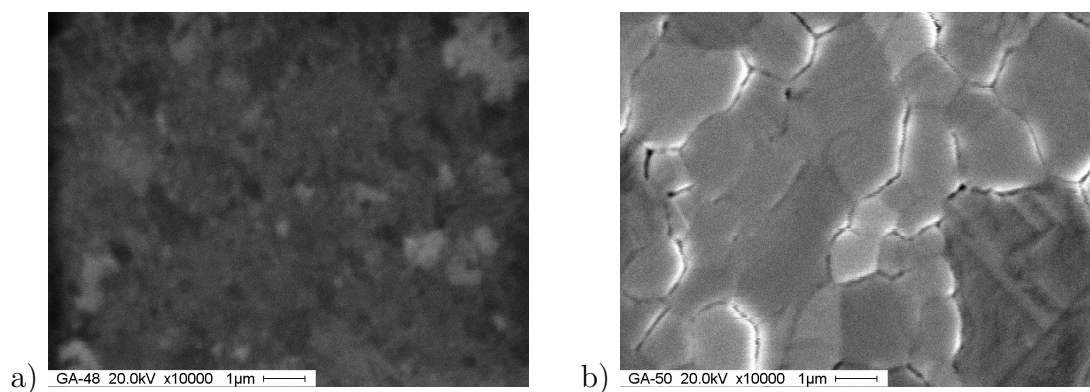


Abbildung 3-3: SEM Aufnahme von Gold Arrandee™ a) unbehandelt; b) sechsmal flame annealed und mit Plasma gereinigt

annealing Methode beschrieben, die es ermöglicht, eine glatte Au(111)-Oberfläche auf diesen Substraten zu erzeugen: Die erhaltenen Substrate werden mit einem Bunsenbrenner solange mit der blauen Flamme direkt am Lichtkegel erhitzt, bis das Glas leicht zu glühen beginnt [27]. Dann lässt man das Substrat für ca. 30sec abkühlen und erhitzt erneut bis zum Beginn des Glühens. Diesen Zyklus durchläuft man sechsmal, um eine stark verbesserte glatte Oberfläche zu erhalten. Direkt vor Gebrauch des Substrates für das *Self Assembling* wird die Oberfläche im Plasma-Reiniger (Femto der Firma ELECTRONIC DIENER) von Verunreinigungen befreit. Die SEM Aufnahme eines so behandelten Gold Arrandee™ Substrates zeigt deutlich die Terrassenstruktur mit einer Terrassengröße um einen μm (siehe Abbildung 3-3 – b)). Der Kontaktwinkel beträgt adv.: $36\text{--}85^\circ$, rec.: $28\text{--}71^\circ$ bei einer Hysterese von $8\text{--}16^\circ$. Die Hysterese ist deutlich geringer als die von den TSG Oberflächen, jedoch schwankt der absolute Wert des Kontaktwinkels deutlich stärker als beim TSG. Mittels „scanning tunneling microscopy“ (STM) bestimmte Rauigkeiten schwanken zwischen $0,07\text{ nm}$ und $0,38\text{ nm}$. Diese zeigen, wie die geringere Hysterese bei den Kontaktwinkeln, eine niedrigere Rauigkeit der Gold Arrandee™ Oberflächen als die aus dem hier durchgeführten TSG Prozess. Zur Überprüfung der Eignung für optische Charakterisierungsmethoden wurden diese so behandelten Gold Arrandee™ Oberflächen für sechs Stunden in eine 1 mM Lösung aus 1-Dodecanthiol in absolutiertem Ethanol gelegt und anschließend mit Ethanol gespült. Bei der Charakterisierung mittels GIR-FTIR wurden hier schwache C-H Schwingungen im Bereich von $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aufgelöst.

In Tabelle 3.1 sind die Ergebnisse aus den Oberflächenuntersuchungen gegenübergestellt. Auf Grund der einfacheren und schnelleren Prozessierbarkeit der Gold Arrandee™ Substrate, deren besseren Ergebnisse im Bereich der Rauigkeiten und die Möglichkeit, GIR-FTIR an

Tabelle 3.1: Gold ArrandeeTM und „Template stripped Gold“ Substrate

Substrat	Gold Arrandee TM	„Template stripped Gold“	Literaturwerte
Kontaktwinkel ad. / rec.	36 - 85° / 28 - 71°	66 - 79° / 54 - 62°	aufgedampftes Gold CA (stat.) = 47° ± 5° [24] CA (stat.) = 20 - 25° [25]
Kontaktwinkel- hysterese	8 - 16°	10 - 21°	-
Rauhigkeit (mittels STM)	0,07 - 0,38 nm	0,84 - 1,31 nm	GA: 1,24 nm (AFM) [13] TSG: 0,149 - 0,3 nm [18, 21, 26]
Auflösung CH- Banden im IR	schwach	Nein	-
Oberfläche visuell glatt	keine Fehlstellen	wenige Fehlstellen	GA: - TSG: keine Fehlstellen [21]

diesen Oberflächen durchzuführen, wurden im späteren Verlauf der durchgeführten Arbeiten nur noch diese Substrate für die *Self Assembling* Untersuchungen verwendet.

4. „Self Assembled Monolayer“ – Monoschichten aus verschiedenen Molekülen

Zur Erzeugung von organischen Monoschichten sind vielfältige Verfahren entwickelt und erforscht worden. Der Aufwand zur Erzeugung und die Qualität der Schichten variiert jedoch stark. Ebenfalls ist die Art der Bindung auf dem Substrat und damit die Stabilität der Monoschichten unterschiedlich.

„Self Assembled Monolayer“ (SAM) sind als eine Monoschicht von chemisorbierten Molekülen definiert, welche durch die hohe spezifische Affinität der Kopfgruppe zum Substrat stabilisiert sind (SCHREIBER ET. AL.) [28]. Der Vorteil von SAMs liegt, wie die Definition schon verdeutlicht, in der Stabilität der erzeugten Schichten und der hohen Triebkraft zur Entstehung dieser Schichten auf Grund der Affinität des Templats zum Substrat hin. Somit können auch verschiedene Bedampfungs-, Beschichtungs- und Übertragungsmethoden modifiziert werden, indem ein geeignetes Substrat und Templat zur Erzeugung der SAMs ausgewählt wird.

Zum Beispiel können durch Spreiten von amphiphilen Molekülen auf einer flüssigen Oberfläche Langmuir-Filme erzeugt werden [29]. Die Affinität der hydrophilen Kopfgruppe zur flüssigen Phase sorgt bei Verwendung von Wasser für eine Ausrichtung der Moleküle [28]. Aus diesen Filmen kann durch Übertragung auf ein festes Substrat (z.B. durch Tauchen) ein LB-Film erzeugt werden [28, 29]. *Multilayer* sind über diese Technik ebenfalls zugänglich [28, 29]. Hierbei werden allerdings nur schwach gebundene Schichten erzeugt [28]. Über Verdichtung der Schichten kann die Ordnung der erzeugten Strukturen beeinflusst werden [28, 29].

Ebenfalls ist die „organic molecular beam epitaxy“ (OMBE) besonders gut geeignet, um schwerflüchtige Materialien auf einer Oberfläche aufzubringen [28]. Durch die Herstellung im Ultrahochvakuum (UHV) bieten diese Filme meist hohe Reinheiten im Vergleich zu anderen Techniken [28]. Ebenso sind, wie bei den LB-Filmen, Mehrfachschichten problemlos erzeugbar [28]. Je nach Wahl des Substrats und des aufzubringenden Moleküls können so auch kovalent gebundene Filme erzeugt werden, weshalb man hier dann von einem SAM sprechen kann [28].

Die großen Vorzüge der SAMs liegen zum einen in der Möglichkeit, sie nicht nur aus der Gasphase im UHV herstellen zu können, sondern sie auch weniger aufwändig aus Lösung zu erzeugen [28]. Zum anderen stellt sich die Technik zur Herstellung aus Lösung als sehr einfach umsetzbar und robust dar [28]. Trotz der schwerer zu kontrollierenden Reinheit der Substratoberfläche bei Darstellung aus Lösung findet diese häufig erfolgreich Anwendung in

der Wissenschaft.

4.1 „Self Assembled Monolayer“

1983 wurde das *Self Assembling* von Disulfiden und kurze Zeit später von *n*-Alkanthiolen auf Gold beschrieben [30]. *Self Assembled Monolayer* sind geordnete Strukturen, die auf einem Substrat durch spontane Adsorption eines geeigneten Moleküls entstehen [30]. Der schematische Aufbau eines SAMs ist in Abbildung 4-1 dargestellt: Das aufzubringende Molekül besteht aus der Kopfgruppe, dem Rückgrat und der Endgruppe [30]. Eine spezifische Affinität der Kopfgruppe zum Substrat macht beim *Self Assembling* die Triebkraft der Reaktion aus, da sie durch ihre stabile Bindung zwischen Substrat und Kopfgruppe für die Stabilität und Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Monoschichtbildung entscheidend ist [12, 28]. Das Rückgrat bestimmt den Platzbedarf und die intramolekularen Wechselwirkungen eines Moleküls über den sterischen Anspruch bzw. Konformationen des Rückgrats und die Anordnungsmöglichkeiten der einzelnen Moleküle innerhalb der Monoschicht [30]. Somit ist es ein wesentlicher Faktor für die Ordnung einer Monoschicht [30]. Die Endgruppe bestimmt durch ihre Beschaffenheit und den Wechselwirkungen zum darüber liegenden Medium die makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften der Oberfläche [30]. Auf Grund der Einheitlichkeit

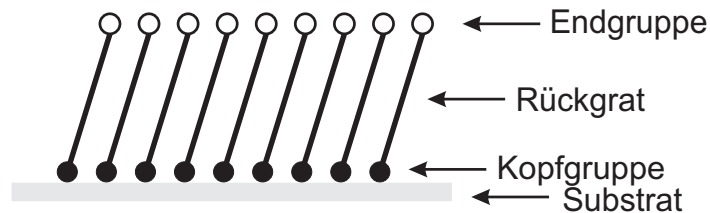


Abbildung 4-1: Schema eines *Self Assembled Monolayers*

der Monoschichten ist die Neigung der Schicht eine wichtige Kenngröße, welche Aufschluss über die Wechselwirkungen der Templatmoleküle untereinander und zum Substrat geben kann [31]. Als Kenngröße dient hier der sogenannte „tilt angle“ (TA), welcher als Winkel zwischen der Oberflächennormalen des Substrats und des Rückgrats des Templatmoleküls definiert ist (siehe auch Abbildung 4-2) [32]. Er kann aus der gemessenen Schichtdicke (h) und der Moleküllänge des Templats (L) mittels Formel 4.1 berechnet werden [32].

$$\cos^{-1} \left(\frac{h}{L} \right) = \alpha \quad (4.1)$$

Die Endgruppe des Templatmoleküls hat einen großen Einfluss auf die Struktur der entstehenden Monoschicht [28]. Bei sterisch sehr anspruchsvollen Endgruppen wird der Platz-

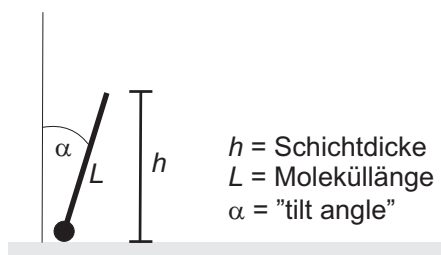


Abbildung 4-2: Definition des *tilt angles* einer Monoschicht

bedarf der einzelnen Moleküle deutlich vergrößert, wodurch die Rückgrat-Rückgrat-Wechselwirkungen nur schwer maximiert werden können [28]. Hierdurch ergeben sich bei entsprechend voluminösen Endgruppen meist deutlich uneinheitlichere Monoschichten [28]. Auch die Oberflächeneigenschaften werden durch die Endgruppe dirigiert und sie stellt somit für die makroskopischen Eigenschaften des Films die wichtigste Gruppe dar [28]. Zum Beispiel erzeugt die $-\text{CH}_3$ Gruppe bei Alkanthiolen eine hydrophobe Oberfläche, wohingegen mit einer $-\text{OH}$ Endgruppe wesentlich hydrophilere Schichten resultieren [28]. Bei dieser Variation ist die $-\text{OH}$ Endgruppe zwar nicht voluminös, jedoch bestehen starke Wechselwirkungen untereinander, woraus sich eine Verringerung des *tilt angles* in Bezug auf die vergleichbaren Alkanthiole mit gleicher Rückgratlänge ergeben [28]. Ebenfalls reagieren OH-terminierte Monoschichten auf Grund ihrer Hydrophilie wesentlich stärker auf Feuchtigkeit [28]. Die Wechselwirkungen zwischen $-\text{COOH}$ Endgruppen sind noch wesentlich stärker, obwohl der sterische Anspruch sehr hoch ist [28]. Es resultiert ein sehr uneinheitlicher Film, der vermutlich durch die starken Endgruppen-Endgruppen-Wechselwirkungen schon zu Beginn der Schichtbildung die Umordnung und das Ausheilen der Defekte in der organischen Schicht stört [28].

Eine besondere Art der Endgruppenvariation ist die Verwendung von Dithiolen für das *Self Assembling* [28]. Da beide Endgruppen auf dem Substrat binden können, entstehen hier besonders bei sehr beweglichem Rückgrat sogenannte *lying down* Phasen: das Molekül bindet also mit beiden Gruppen auf dem Substrat, und das Rückgrat liegt dazwischen flach auf selbigem [28]. Obwohl das Aufrichten der Moleküle energetisch bevorzugt ist, wurden bei Alkandithiolen häufiger diese *lying down* Phasen beobachtet [28]. Es gibt in der Literatur bisher kein einheitliches Bild über die Einflüsse auf die Bildung dieser Phasen bei den Dithiolen, jedoch sollte bei starrem Rückgrat die spontane Bildung von aufrechten Phasen möglich sein [28].

Über entsprechende Strukturelemente können die Molekül-Molekül-Wechselwirkungen variiert und somit die Einheitlichkeit der erzeugten Monoschichten beeinflusst werden [28, 33]. Oligophenylderivate bilden ein starres Rückgrat, welches die Einheitlichkeit der Strukturen

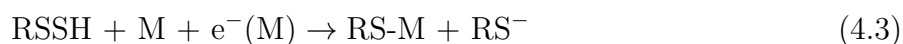
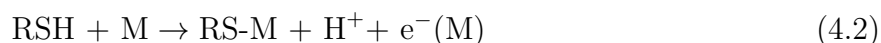
stark erhöhen kann [28]. Generell ist die Ordnung in den Schichten umso größer, je mehr Benzolringe im Rückgrat enthalten sind [34, 35]. Im Vergleich zu den Alkanthiolen ist der *tilt angle* sehr niedrig (14° für 4-Methyl-4'-mercaptobiphenyl), was auf nahezu aufrecht stehende Moleküle hinweist [28, 34]. Offenbar müssen sich die Moleküle nicht stark neigen, um die van-der-Waals-Wechselwirkungen untereinander zu maximieren [28, 34].

4.2 Alkylthiole auf Gold

Alkanthiole bilden sowohl auf Gold-, als auch auf Silberoberflächen Monoschichten aus [28]. Auf Silber wird eine sehr ähnliche Struktur wie die auf der Au(111)-Oberfläche erwartet, da sie isoelektronisch ist und der Gitterabstand nahezu gleich ist ($4,09 \text{ \AA}$ zu $4,08 \text{ \AA}$) [28]. Auf Grund der höheren Inertheit von Gold findet es in der Wissenschaft sehr häufig als Substrat Verwendung. Das einfachste und bisher am besten untersuchte System ist *n*-Alkanthiol auf Au(111) [34]. *n*-Alkanthiol bietet eine chemisch einfache Struktur, die leicht zu synthetisieren ist und dabei alle oben erwähnten Strukturelemente, nämlich Kopfgruppe, Rückgrat und Endgruppe, aufweist [36, 37, 38]. Die Thiol-Kopfgruppe bietet eine hohe Affinität zum Gold, sogar Disulfide als Kopfgruppe sind möglich [39, 40]. Jedoch werden deutlich unterschiedliche Strukturen erwartet, sofern asymmetrische Disulfide Verwendung finden. Im Gegensatz zum Thiol wird bei Disulfiden eine Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung zu Gunsten der Schwefel-Substrat-Bindung diskutiert, da die Schwefel-Schwefel-Bindung leicht an der Goldoberfläche dissoziieren kann [41]. Bei Gold als Substrat ist die Thiolatbindung im Vergleich zu lediglich physisorbierten Schichten bevorzugt, weshalb nach der Physisorption eine Spaltung der Disulfidbindung zu zwei chemisorbierten Thiolaten führt [28, 42]. Im Vergleich dazu kann bei der Physisorption von Thiolen durch Abstraktion des Wasserstoffs und anschließender Rekombination zu elementarem Wasserstoff ebenfalls eine thiolatgebundene Spezies entstehen [28, 42]. Jedoch ist hier der Energiegewinn geringer als bei der Disulfidspezies, weshalb je nach chemischer Umgebung „intakte“ Thiole und Thiolate koexistieren können [28, 42].

Weitere Untersuchungen haben im Laufe der Zeit das Verständnis für den Mechanismus der Monoschichtbildung auf Gold weiter verbessert. Durch elektrochemische Untersuchungen konnte die Bildung eines Thiolats auf der Goldoberfläche bestätigt werden [39]. Für die Monoschichtbildung aus einem Alkylthiol konnte eine anodische Oxidationsreaktion (siehe Gleichung 4.2) und für die Bildung aus einem Disulfid eine kathodische Reduktionsreaktion

(siehe Gleichung 4.3) formuliert werden [39].



Die so gebildeten Thiolate sind auf der Goldoberfläche beweglich, da sich die Oberflächenstrukturen im Laufe der Reaktionszeiten verändern [43]. Genaue Strukturanalysen der entstehenden Monoschichten haben ergeben, dass die Goldschicht regelmäßige verteilte sogenannte „Ätzlöcher“ aufweist [13]. Diese Löcher haben die Tiefe einer Goldstufe (0,24 nm) und sind keine Defekte in der organischen Schicht. Sie rühren vielmehr von Korrosions- bzw. Rekonstruktionsprozessen her, die durch die Entstehung der Monoschicht induziert werden [13]. Die Dichte dieser Löcher in der Goldoberfläche korreliert mit der Konzentration an Thiol-Kopfgruppen in der verwendeten Lösung beim *Self Assembling* [44]. Dieser Befund konnte erst viel später durch die Entstehung von sogenannten *Adatoms* erklärt werden [44]. Dies sind einzelne Goldatome, die sich aus der Oberfläche heraus bewegen und dadurch die Bindung zur Schwefelgruppe erleichtern [43, 44, 45]. Über diesen Mechanismus werden verschiedene Strukturen gebildet, welche durch die unterschiedliche Ausrichtung der um ca. 30° zur Oberflächennormalen des Goldes geneigten Moleküle entstehen [16]. Insgesamt gibt es vier auftretende Phasen, die sich aus der hexagonalen Hauptphase und drei daraus abgeleiteten Varianten einer rechtwinkligen Gitterstruktur ableiten [13]. In der hexagonalen Struktur (siehe Abbildung 4-3) sind die Schwefelkopfguppen (schwarze Punkte) auf einem 3-fach-Lochplatz des Goldes (graue Punkte) gebunden (siehe Abbildung 4-3 – links), was durch den Platzbedarf der Schwefelkopfguppen vorgegeben ist [13, 16]. STM Messungen sind in der Lage,

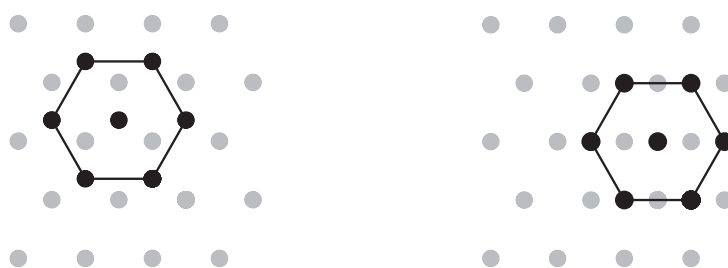


Abbildung 4-3: Hexagonale Strukturen von SAMs auf Gold (schematisch)

diese Überstruktur abzubilden [13, 16]. In einigen Bereichen einer Monoschicht können sich Strukturen ausbilden, in denen ein Teil der Schwefelkopfguppen auf Brücken- und Halbbrückenplätze des Goldes gewandert sind (siehe auch Abbildung 4-3 – rechts), wobei jeweils zwei Schwefelkopfguppen ein Paar bilden. Durch die Affinität der Schwefelatome kann offenbar die Energiedifferenz zum 3-fach-Lückenplatz (wenige kcal/mol [42]) ausgeglichen werden.

Diese verschobene Struktur scheint eine Übergangsstruktur kurz vor der Desorption darzustellen. [12, 28, 42, 46]

Auch wenn der Mechanismus der Monoschichtbildung noch nicht vollständig aufgeklärt ist, so sind diese SAMs auf Grund der einfachen Herstellung über *Self Assembling* aus Lösung von besonderem Interesse. Durch Variation der Kopfgruppe bzw. des Rückgrats können Veränderungen der Oberflächeneigenschaften sehr einfach induziert werden [24, 30]. Das Benetzungsverhalten, die Struktur oder die elektronischen Eigenschaften sind so beeinflussbar [24, 30]. Beispielsweise ist die Alkankette in sich beweglich und reaktiv inert, sogar gegenüber starken Säuren und Basen. Die Thiol-Kopfgruppe bietet hingegen eine hohe Affinität zum Gold und bildet kovalent gebundene Monoschichten auf Gold aus.

Somit lässt sich feststellen, dass sich mittels *Self Assembling* aus Lösung Monoschichten mit verschiedenen Strukturen und ganz unterschiedlichen Eigenschaften herstellen lassen. Dies sind ideale Voraussetzungen für eine *Screening Methode*.

4.3 Molekülauswahl für die Monoschichtbildung

Die Monoschichtbildung wird erst durch die geeignete Wahl eines Kopfgruppen-Substrat-Paares, welches eine hohe Affinität aufweist, möglich. Gut untersucht und chemisch zugänglich ist Gold als Substrat und eine Thiol-Kopfgruppe. Auf Grund der Neigung zu sogenannten *lying down* Phasen bei Dithiolen sind Moleküle mit nur einer Thiol-Gruppe oder geschützte Thiole besser geeignet. Das Rückgrat des Moleküls dirigiert den Grad der Ordnung in der Monoschicht über die Rückgrat-Rückgrat-Wechselwirkungen, welche z.B. bei Oligophenylen-derivaten durch die π - π -Wechselwirkungen besonders groß sind. Die Endgruppe hingegen dirigiert hauptsächlich die makroskopischen Eigenschaften, kann jedoch, durch den Platzbedarf oder die Wechselwirkungen der Endgruppen untereinander, auch starken Einfluss auf die Struktur der Monoschicht haben.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden typische literaturbekannte Moleküle als Referenz ausgewählt und mit den zu untersuchenden Molekülen verglichen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Möglichkeit zur Darstellung der Substanzen in hoher Reinheit. Die Verunreinigung durch störende oberflächenaktive Substanzen muss weitestgehend vermieden werden. Die Eignung verschiedener Moleküle zum Einsatz im *Self Assembling* aus Lösung soll auf dem zuvor vorgestellten Gold ArrandeeTM als Substrat getestet werden.

In Abbildung 4-4 sind die zur Verwendung ausgewählten Moleküle für die *Self Assembling*

Untersuchungen zusammengestellt. Das 1-Dodecanthiol (**1**) ist sehr gut untersucht und bildet auf Gold SAMs [16, 24, 47]. Es diene als Modells substanz zur Überprüfung der Methodik.

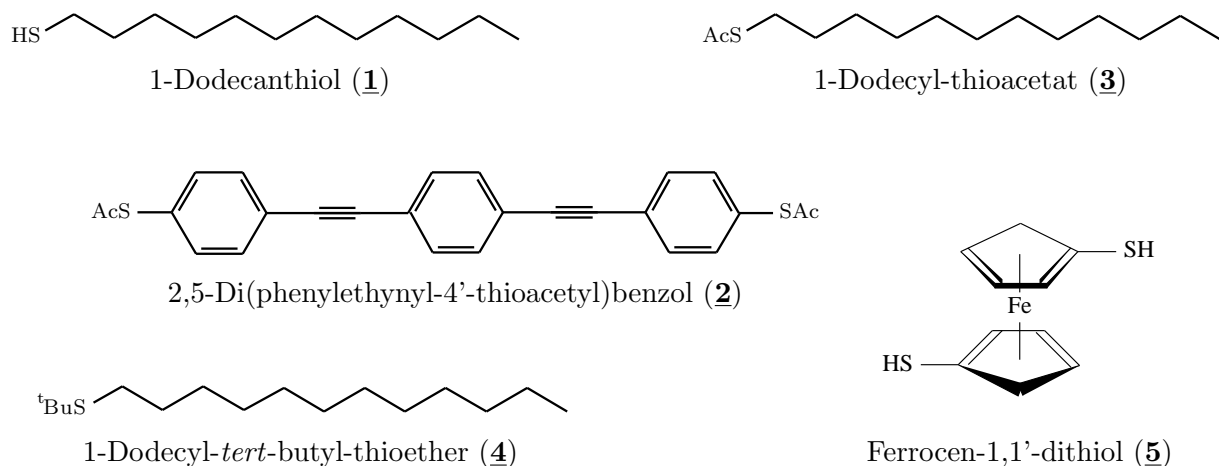


Abbildung 4-4: Übersicht - Moleküle für die Monoschichtbildung

Die hohe Reaktivität von freien Thiolen in Lösung, wie z.B. die Oxidation durch Spuren von Sauerstoff zu Disulfiden, führt zu stabilen S-S-Bindungen [47]. Diese Reaktion verlangsamt die Kinetik der Monoschichtbildung und begünstigt die Einflüsse von Verunreinigungen, die ebenfalls Oberflächenaktivität aufweisen [47]. Bei der Verwendung von Dithiolverbindungen, wie z.B. das 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thiol)benzol, können sich hierbei sogar unlösliche Polysulfide bilden, die dann nicht mehr für die Oberflächenreaktion zur Verfügung stehen oder undefinierte SAMs bilden [48, 49]. Wie bereits zu Beginn erwähnt, ist eine Bildung von *lying down* Phasen bei ungeschützten Dithiolverbindungen problematisch, aber nicht unüblich. Als Lösung bietet sich hier die Verwendung einer Schutzgruppe an, die idealerweise in situ bei der Oberflächenreaktion abspaltet [47, 50].

Das 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (OPE) **2** ist ebenfalls in der Literatur vorgestellt worden und weist bereits zwei Acetylschutzgruppen auf [47, 51]. Es handelt sich hierbei um eine Schutzgruppe, die bei den für die Synthese von Oligophenylen-Verbindungen üblichen Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen stabil ist. Beim *Self Assembling* wird sie allerdings in situ abgespalten und ermöglicht somit eine direkte Bildung der Monoschicht [47]. Bei Dithioacetylverbindungen bleibt hierbei sogar die zweite, der Oberfläche abgewandte Schutzgruppe, erhalten [47]. Im Vergleich zum 1-Dodecanthiol ist es ein starres, stäbchenförmiges Molekül und weist daher eine andere Kinetik bzw. ein anderes Verhalten beim *Self Assembling* auf. OPE sollte im Vergleich zum Dodecanthiol auf Grund seiner vollständig konjugierten

Struktur völlig andere elektronische Eigenschaften, wie z.B. Leitfähigkeit, zeigen. Schwierigkeiten werden bei der Wahl des Lösungsmittels sowie der Geschwindigkeit der Monoschichtbildung erwartet. Das OPE hat eine sehr geringe Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln wie Alkoholen und Toluol, die bisher für das *Self Assembling* genutzt wurden. Der Stäbchencharakter des OPE wird die Kinetik und das Ausheilen der erwarteten hohen Ordnung in *Self Assembled Monolayern* vermutlich deutlich langsamer verlaufen lassen. Die Eignung des OPEs zum direkten *Self Assembling* wurde aber in der Literatur bereits bestätigt [47].

Das 1-Dodecyl-thioacetat **3** ist das als Thioester geschützte 1-Dodecanthiol (**1**). Im direkten Vergleich zum ungeschützten 1-Dodecanthiol kann der Einfluss der Acetylschutzgruppe auf den *Self Assembling* Prozess untersucht werden. Das Gelingen des direkten *Self Assemblies* von 1-Dodecyl-thioacetat würde somit auch die direkte Entschützung von acetylgeschützten Templaten bestätigen. Zur Einführung der Acetylschutzgruppe kann das Thiol in einem geeignetem Lösungsmittel bei moderater Temperatur mit Acetylchlorid zum geschützten Derivat umgesetzt werden. Sie kann ebenfalls über eine Reaktion mit katalytischer Menge Brom durch Substitution der *tert*-Butylschutzgruppe generiert werden (siehe Abbildung 4-5) [47, 50, 52].

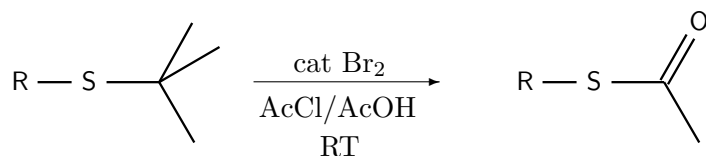


Abbildung 4-5: Substitution der *tert*-Butylschutzgruppe durch eine Acetylschutzgruppe [50]

Auf Grund der höheren Stabilität der *tert*-Butylschutzgruppe im Vergleich zur Acetylschutzgruppe ist hier auch die direkte Verwendung im *Self Assembling* von Interesse. Die funktionelle Schwefelgruppe ist, wie auch bei der Verwendung von Molekülen mit Acetylschutzgruppe, nach der Abspaltung noch vorhanden. Der sterische Anspruch ist allerdings deutlich höher, weshalb der Schwefel stärker abgeschirmt wird. Eine Abspaltung der Schutzgruppe nach erfolgter Physisorption, anschließender Desorption der Schutzgruppe und kovalenter Bindung des Schwefels erscheint möglich und erübrigt die in der Literatur bisher immer durchgeführte Umwandlung der Schutzgruppe vor dem *Self Assembling* [50].

Das Ferrocen-1,1'-dithiol (**5**), welches bei einem Kooperationspartner (Prof. Butenschön, Institut für Organische Chemie an der Leibniz Universität Hannover) synthetisiert wurde, dient als Modellsubstanz für die Drehpunkte in komplizierten langkettigen Molekülen. In der Molekularen Elektronik werden unter anderem Moleküle benötigt, die zur Kontaktierung in einem Schaltkreis zwischen zwei Elektroden platziert werden können. Dafür werden ent-

weder definierte Elektrodenabstände benötigt, die auf die Moleküllängen abgestimmt sind, oder ein Templatmolekül, das in der Lage ist, sich dem tatsächlichen Elektrodenabstand anzupassen. Durch die Ferrocen-Einheit hat das Molekül eine drehbare Achse, um den SH-Endgruppenabstand für das Einbringen zwischen zwei Elektroden variabel zu halten. Durch Verdrehen der Ringe, wie es in der Abbildung 4-6 angedeutet ist, kann sich der Endgruppenabstand zur Kontaktierung in einem Schaltkreis dem Elektrodenabstand anpassen. Eine

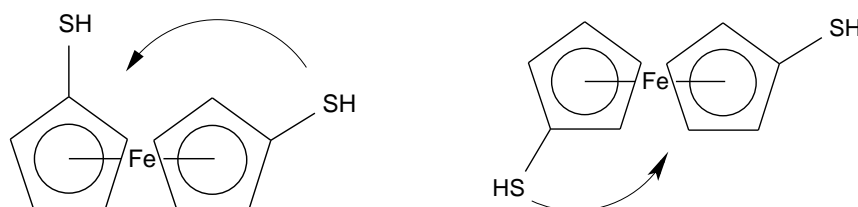


Abbildung 4-6: Zwei mögliche Konfigurationen des Ferrocen-1,1'-dithiols (**5**)

Verlängerung des Ferrocen-Thiol-Abstandes kann durch Einfügen einer Alkylkette (siehe Abbildung 4-7) erreicht werden. Hierdurch wird der Bereich des Endgruppenabstands, der durch Drehung um die Ferrocen-Achse abgedeckt werden kann, vergrößert. Werden nun noch mehrere solcher Ferrocen-Einheiten über die Alkylketten miteinander verknüpft, so erhält man ein zollstockartiges Molekül. Ein solches Templat ist in der Lage, sich einem großen Endgruppenabstandsbereich anzupassen.

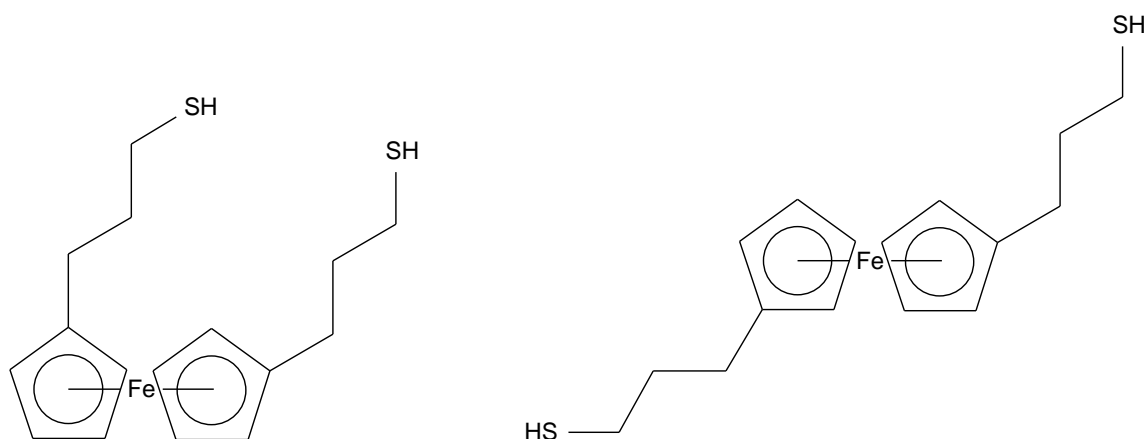


Abbildung 4-7: Konfigurationen des Ferrocens mit eingefügten Alkylketten

4.4 Synthesen der Templatmoleküle

1-Dodecanthiol (**1**)

Das 1-Dodecanthiol wurde für die *Self Assembling*-Experimente zuvor destilliert und anschließend unter Stickstoff im Gefrierfach bis zur Verwendung aufbewahrt (siehe Kapitel 8) [53].

2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (**2**) (OPE)

Die Synthese von OPE wurde von TOUR ET AL. veröffentlicht [54]. Jedoch hatte diese Syntheseroute sich in Vorversuchen als wenig robust herausgestellt. Aus diesem Grund soll die OPE Synthese modifiziert werden und nach dem in Abbildung 4-8 skizzierten Reaktionspfad erfolgen. Ursprünglich erfolgte die letztliche Kupplung zum OPE (**2**) über 1,4-Diiodbenzol und

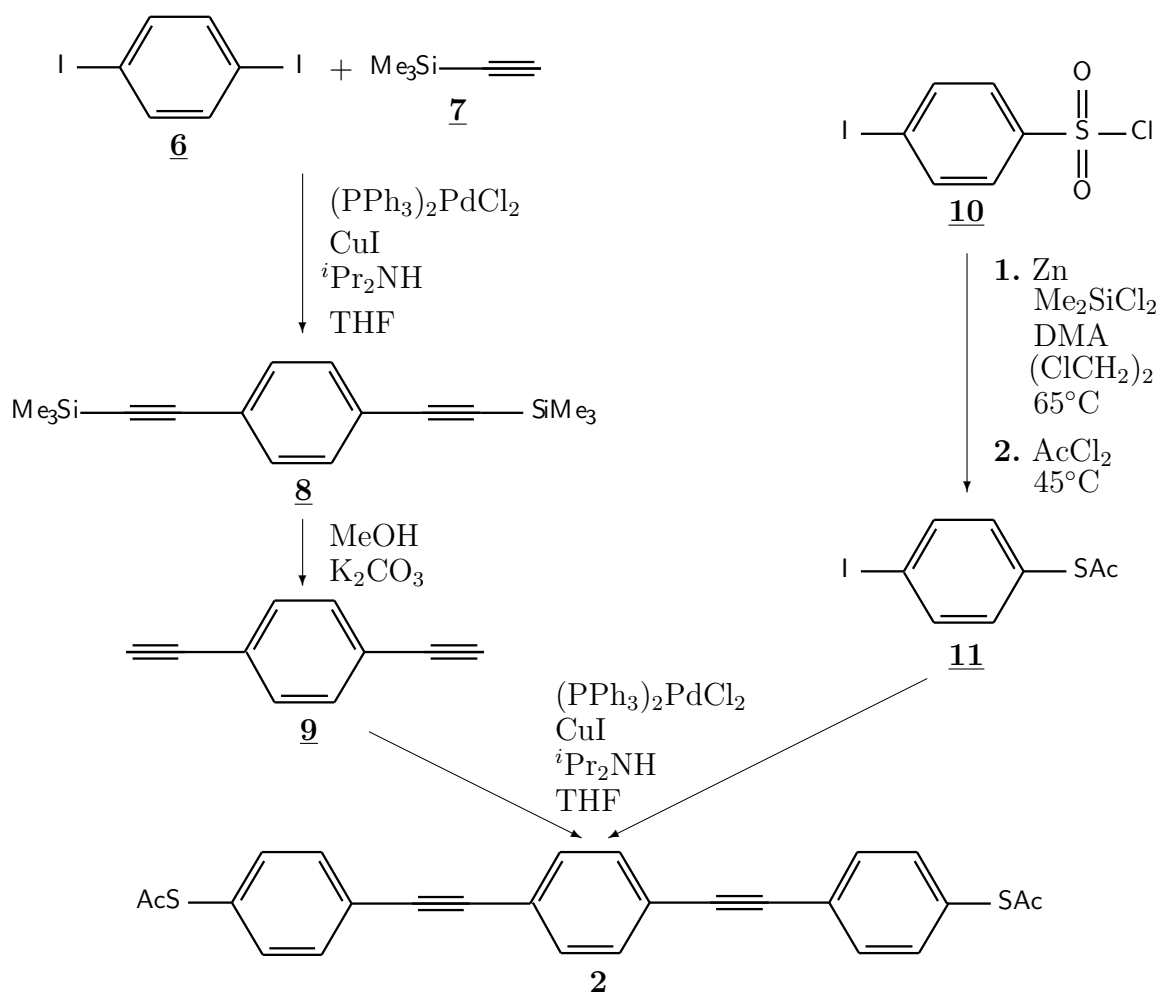


Abbildung 4-8: Neuer Reaktionspfad: Synthese von 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol

Thioacetylsäure-(4-ethynyl-phenyl)-ester. Die Funktionalitäten der Edukte sollen getauscht werden. Das 1-Iod-thioacetylbenzol (**11**) wird hier nach einer zuvor von LINDSEY ET AL. veröffentlichten Route aus 4-Iod-benzolsulfonylchlorid (siehe Abbildung 4-8) hergestellt [52]. Der zweite Baustein für die Kupplung zum OPE, das 1,4-Di-ethynyl-benzol (**9**), soll über eine vorangehende Sonogashira-Kupplung aus 1,4-Diiodbenzol und Trimethylsilylacetylen mit nachfolgender Entschützung mittels Kaliumcarbonat direkt vor der Kupplung synthetisiert werden [54].

Bei der Sonogashira-Kupplung werden palladiumkatalysiert terminale Alkine mit Arylhalogenen gekuppelt (siehe Abbildung 4-9).

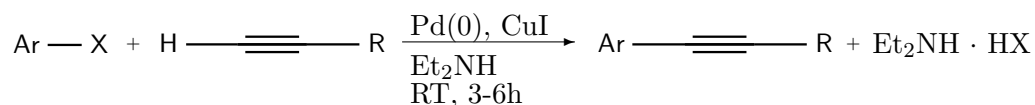


Abbildung 4-9: Reaktionsschema der Sonogashira-Kupplung [55]

In Abbildung 4-10 ist der allgemeine Mechanismus der Sonogashira-Kupplung dargestellt. Die Reaktion beginnt mit einer oxidativen Addition des Arylhalogens an den Palla-

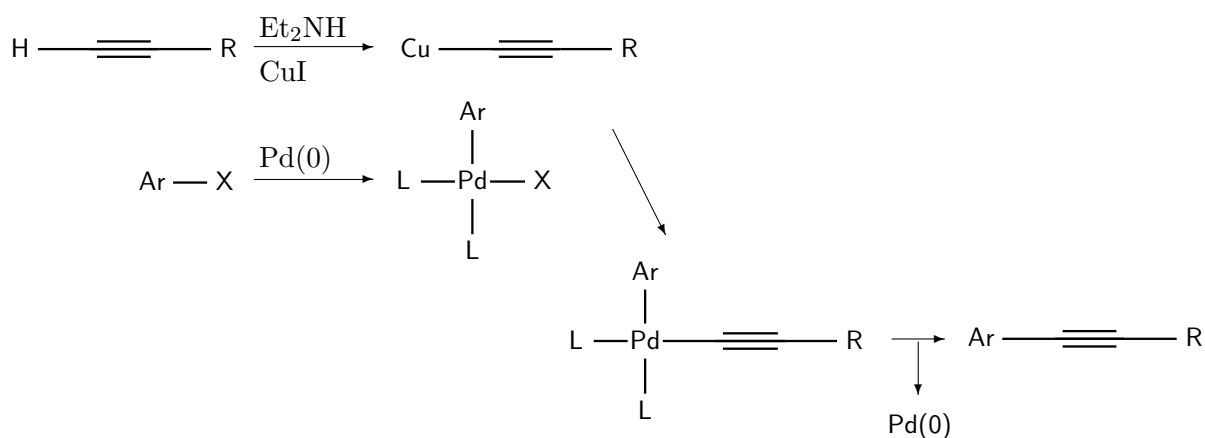


Abbildung 4-10: Reaktionsmechanismus der Sonogashira Kupplung [55]

dium(0)-Komplex. Durch die Base wird der Wasserstoff des terminalen Alkins abgespalten und durch das Kupferiodid abgefangen. Dabei entsteht eine Alkin-Kupfer-Verbindung, die am Palladiumkatalysator mit dem Aryl transmetalliert wird. Nach anschließender reduktiver Eliminierung und Kupplung der organischen Liganden entsteht das Produkt und der regenerierte Palladium(0)-Komplex. [55]

Die Sonogashira-Kupplung findet unter milden Bedingungen statt und kann somit auch zur Kupplung von thermisch sensitiven Verbindungen verwendet werden [55]. Meist wird bei dieser Reaktion kein Palladium(0)-Komplex direkt eingesetzt sondern ein Palladium(II)-Komplex (z.B. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid), der in situ zum Palladium(0)-Komplex reduziert werden kann [55].

Besonders kritisch für das *Self Assembling* erwies sich die Verwendung von Iod während der Sonogashira-Kupplung. Mittels „inductively coupled plasma Massenspektroskopie“ (ICP-MS) wurde der Iodgehalt des aus der Synthese erhaltenen OPEs bestimmt. Der Gehalt betrug $0,1 \pm 5\%$ (die große Schwankung ergab sich auf Grund eines möglichen Kalibrierfehlers), bei

welchem auf Grund der hohen Affinität des Iods zur Oberfläche keine geordneten Monoschichten erzeugt werden konnten. Die Aufreinigung erfolgte in mehreren Schritten: Zuerst erfolgte eine Umkristallisation aus Ethylacetat und *n*-Hexan; anschließend wurden die erhaltenen Kristalle mit Natriumthiosulfat und einer Stärkelösung gewaschen, um zum Schluss nochmals aus Ethylacetat und *n*-Hexan umkristallisiert zu werden. Eine erneute ICP-MS-Analyse zeigte nun einen Iod-Anteil von $0,034 \pm 0,005\%$. Mit diesem aufgereinigtem OPE konnten im weiteren Verlauf geordnete Monoschichten erhalten werden. Auf Grund der Lichtempfindlichkeit von Verbindung **9** und der mehrfachen Umkristallisation konnte nur eine extrem geringe Ausbeute von ca. 23 % im Gegensatz zur von TOUR ET AL. realisierten Ausbeute von 94 % [56] erreicht werden. Die durchgeführten Synthesen sind im Detail in Kapitel 8 beschrieben.

1-Dodecyl-thioacetat (**3**)

Das 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) ist mittels Acetylierung bei 50 °C in Dichlormethan (DCM) hergestellt worden und anschließend in *Self Assembling* Versuchen angewendet worden, um die Eignung der Acetylschutzgruppe zu bestätigen. Die Synthese ist detailliert in Kapitel 8 beschrieben.

1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**)

Der *tert*-Butyl-thioether (**4**) wurde freundlicherweise von Dipl.-Chem. Ingmar Baumgardt (Institut für Organische Chemie an der Leibniz Universität Hannover - Arbeitsgruppe Prof. Butenschön) zur Verfügung gestellt.

Ferrocen-1,1'-dithiol (**5**)

Das Ferrocen-1,1'-dithiol wurde ebenfalls von Dipl.-Chem. Ingmar Baumgardt (Institut für Organische Chemie an der Leibniz Universität Hannover - Arbeitsgruppe Prof. Butenschön) zur Verfügung gestellt.

4.5 *Self Assembling* Experimente zur Herstellung geordneter Monoschichten

Zur Untersuchung der Monoschichten auf Gold wurden Lösungen der Moleküle in geeignetem Lösungsmittel wie Ethanol, Aceton oder Toluol hergestellt. Die Lösungsmittel wurden

zuvor absolutiert und mit dem *freeze - pump - thaw* Verfahren entgast (siehe Kapitel 8). In diese frisch hergestellte Lösung wurde über einen Zeitraum von 6-48 h (je nach Molekül und Lösungsmittel) das wie in Kapitel 3 beschrieben hergestellte Goldsubstrat eingetaucht. Anschließend wurde das Goldsubstrat gründlich mit dem gleichen Lösungsmittel gespült und die Charakterisierung der Monoschicht mittels Kontaktwinkel (CA), Ellipsometrie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und „Grazing Angle Incident Reflection - Fourier Transformation Infrared“ (GIR-FT-IR) Spektroskopie vorgenommen. Der *tilt angle* ist anschließend aus der durch Ellipsometrie ermittelten Schichtdicke berechnet worden. Die verwendeten analytischen Methoden sind in Kapitel 7 beschrieben.

1-Dodecanthiol (1)

Das *Self Assembling* fand aus einer 1 mM Lösung von 1-Dodecanthiol in absolutiertem Ethanol für 6 h statt. Hierzu wurden zuerst eigene TSG-Substrate und in weiteren Testreihen Gold Arrandee™ Oberflächen für 6 h unter Schutzgas in die *Self Assembling* Lösung getaucht, anschließend mehrfach mit Ethanol gewaschen und in schwachem Stickstoffstrom getrocknet. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen zusammengestellt. Die Reihe TSG bezieht

Tabelle 4.1: 1-Dodecanthiol

Serie	CA (Au)		CA (SAM)		Elli (SAM) Schichtdicke ¹	berechneter tilt angle (TA)	theor. Länge des Moleküls
	rec.	adv.	rec.	adv.			
TSG	72 °	81 °	89 °	92 °	14 Å	27 °	16 Å
GA (N ₂)	48 °	63 °	74 °	90 °	13 Å	34 °	16 Å
GA (Ar)	51 °	68 °	71 °	83 °	12 Å	43 °	16 Å

¹ korrigiert mit der Nalimov-Methode [57]

alle Ergebnisse sind Mittelwerte der entsprechenden Versuchsreihen

CA (Au) – Kontaktwinkel des Goldsubstrates direkt vor dem *Self Assembling*

CA (SAM) – Kontaktwinkel der fertigen Monoschicht

sich auf die zuvor verwendeten TSG-Substrate und die GA-Reihen auf die später verwendeten Gold Arrandee™-Substrate, wobei in Klammern das verwendete Schutzgas während des *Self Assemblies* angegeben ist.

Anhand der Veränderung des Kontaktwinkels lässt sich die Hydrophobisierung der Oberfläche durch die Methylendgruppe des 1-Dodecanthiols erkennen. Die sich ergebende Kontaktwinkelhysterese ist ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche und wird mit den erhaltenen Daten aus den REM-Untersuchungen und STM-Bildern verglichen. In Abbildung 3-3 (Seite

13) ist eine REM-Aufnahme einer zum *Self Assembling* vorbereiteten Gold Arrandee™ Oberfläche abgebildet. Alle Versuchsreihen wiesen anhand der REM-Aufnahmen (siehe Anhang A.1 Abbildungen A-1, A-2 und A-4) auch nach dem *Self Assembling* die gleiche terrassenartige Struktur der Goldoberfläche auf. Eine Referenzprobe, die für 6 h in Ethanol gelegt wurde, wies die gleichen Muster auf (siehe Anhang A.1 Abbildung A-3). Offenbar hat das *Self Assembling* keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der Terrassen des Goldes unterhalb der Monoschicht.

In Abbildung 4-11 kann man auf den STM-Bildern deutlich die literaturbekannten und zuvor erwähnten „Ätzlöcher“ wiederfinden.

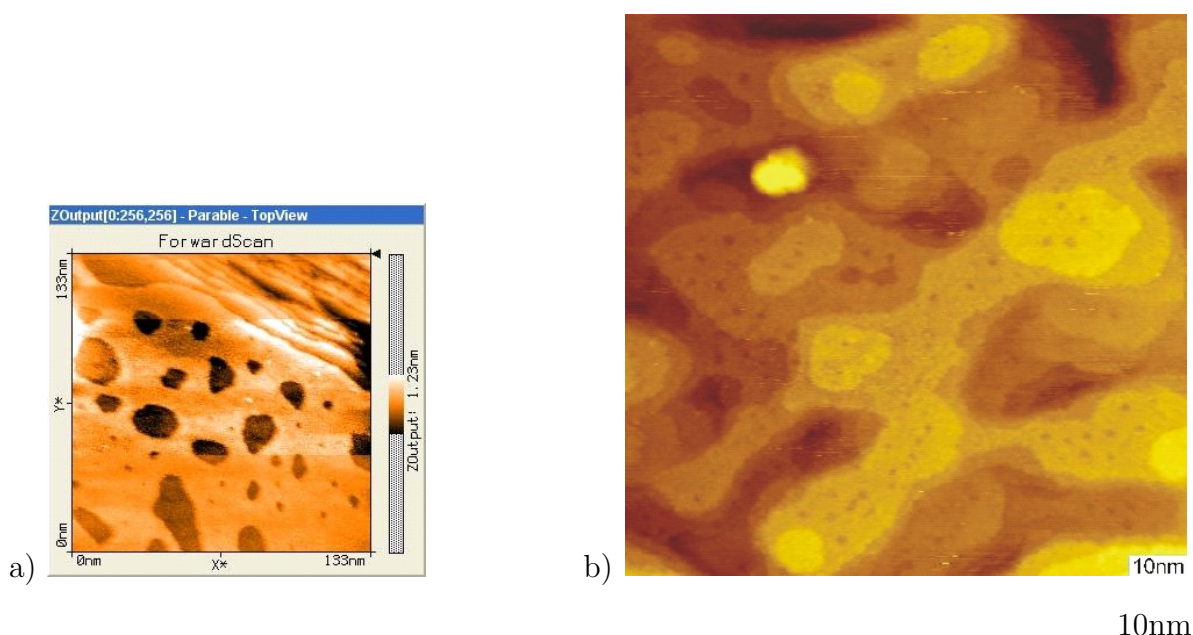


Abbildung 4-11: STM-Aufnahmen von 1-Dodecanthiol auf Gold Arrandee™; a) nach 6 h und b) nach 24 h

Die Schichtdicken wurden mittels Nullellipsometrie an der fertigen Monoschicht wie oben beschrieben gemessen. Durch Vorgabe eines 3-Schichtsystems mit Luft, Goldschicht und Monoschicht kann die Auswertesoftware bei bekannter Luft- und Goldschicht die Schichtdicke der Monoschicht berechnen. Über die Messung des komplexen Refraktionsindex der unbeschichteten Goldoberfläche vor dem *Self Assembling* sind die Kenndaten, bestehend aus Schichtdicke und komplexem Refraktionsindex, für die Goldschicht bekannt. Die Kenndaten für Luft sind literaturbekannt [58]. Die so ermittelten Schichtdicken sind statistisch gemittelt zusammengefasst und zeigen deutlich die Bildung einer Monoschicht in der Größenordnung der verwendeten Moleküle. Hieraus lässt sich der angegebene *tilt angle* berechnen und mit den Literaturwerten vergleichen. Lediglich in der letzten Versuchsreihe unter Argonschutzgas liegt

der berechnete *tilt angle* recht weit vom Literaturwert² entfernt. Dies kann allerdings an den relativ hohen Fehlern in der Ellipsometrie liegen, da die gemessenen Schichtdicken nahe der Auflösungsgrenze der Methode liegen.

Zur Beurteilung der Ordnung einer Monoschicht auf einem gut reflektierendem Metall wie Gold können die Schwingungen der Methyl- und Methylengruppen mittels p-polarisiertem IR-Licht angeregt werden [59]. Eine Zusammenstellung der CH-Schwingungen aus der Literatur, die für die Beurteilung der Ordnung der Monoschicht relevant sind, ist in Tabelle 4.2 zu finden. In dieser Arbeit beschränkt sich die Auswertung der FT-IR Spektren rein auf die

Tabelle 4.2: ausgewählte IR-Schwingungen eines (Alkyl)monolayers

Schwingung	Phase	cm ⁻¹	Literatur
sym. CH ₂	kristallin	2851	[60, 61]
sym. CH ₂	flüssig	2855	[61]
asym. CH ₂	kristallin	2918	[60, 61]
asym. CH ₂	flüssig	2928	[61]
sym. CH ₃ (streck)		2879 / 2935	[60, 62]
asym. CH ₃ (in plane)		2964	[60, 62]

qualitative Zuordnung der relevanten CH-Schwingungen. Alle andere Schwingungen und Banden werden nicht berücksichtigt. Somit werden die gefundenen Schwingungen mit denen aus der Literatur für flüssige oder kristalline Phasen verglichen. Bei Übereinstimmungen mit den Schwingungen einer kristallinen Phase kann von einer geordneten Struktur mit Fernordnung wie im Kristall ausgegangen werden. Bei Übereinstimmungen mit den Schwingungen einer flüssigen Phase kann eher auf eine ungeordnete Struktur geschlossen werden. Die Vergleiche der gefundenen Schwingungen sind lediglich eine qualitative Beurteilung der Ordnung. Es besteht zwar die Möglichkeit, auch eine quantitative Aussage zu treffen, hierfür ist jedoch die theoretische Berechnung der Spektren und ein direkter Vergleich zwischen einer unbeschichteten und einer beschichteten Probe unter ansonsten konstanten Bedingungen nötig. Ebenfalls wird ein interner Standard benötigt, um die Signale quantitativ fassbar zu machen, der in einem Monolayer aus nicht funktionalisierten Alkanthiolen nur schwer zu realisieren ist. Aus diesen Gründen beschränkt sich die Auswertung in dieser Arbeit auf die qualitative Methode.

In Abbildung 4-12 ist ein FT-IR Spektrum von 1-Dodecanthiol auf Gold ArrandeeTM

²Literaturwert ca. 30 ° [12, 24, 60]

exemplarisch dargestellt. Es sind mehrere Schwingungen erkennbar. Die erkennbaren CH-

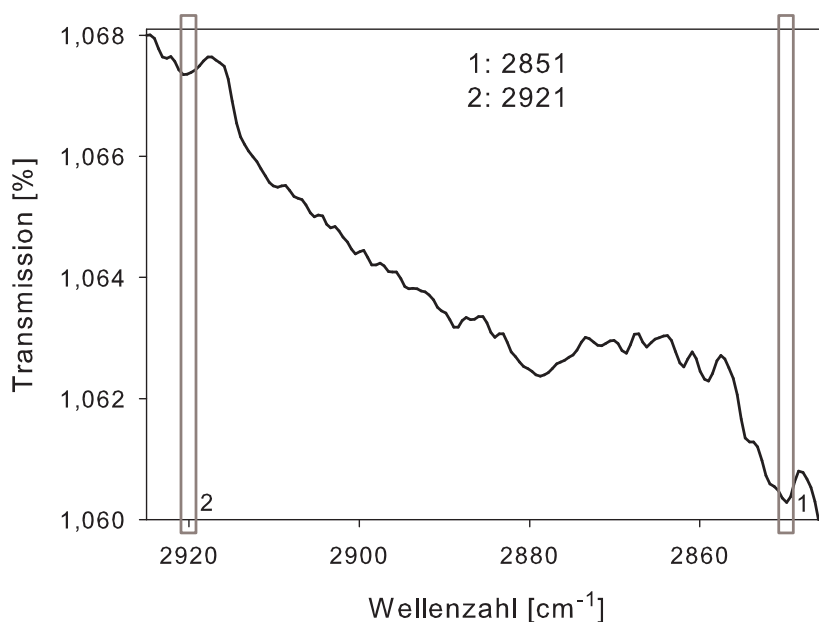


Abbildung 4-12: FT-IR-Spektrum von 1-Dodecanthiol auf Gold mit p-polarisiertem IR Licht in streifendem Einfall gemessen

Schwingungen liegen bei 2921 cm^{-1} und 2851 cm^{-1} . Beide Schwingungen lassen sich auf kristalline CH_2 -Schwingungen zurückführen.

Die Ergebnisse zeigen hier deutlich geordnete Monoschichten an. Die Zuordnung der Schwingungen im FT-IR-Spektrum (Abbildung 4-12 und Tabelle 4.2) zu den kristallinen Schwingungen, die Übereinstimmung des *tilt angle* und die gemessenen Schichtdicken (Tabelle 4.1) bestätigen die gut geordnete Struktur der Monoschicht.

2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (2) (OPE)

In Tabelle 4.3 sind die durchgeführten *Self Assembling* Versuche mit OPE zusammengefasst. Das *Self Assembling* wurde hier in Toluol als Lösungsmittel aus wiederum 1 mM Lösung von 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol für 24-48 h unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Die Änderungen der Kontaktwinkel sind hier nicht mehr so signifikant wie es beim 1-Dodecanthiol der Fall war. Dies liegt an der Struktur des OPE, welches an beiden Moleküleenden Thioacetylschutzgruppen gebunden hat. Diese Schutzgruppen sind wesentlich hydrophiler als die Methylgruppe.

Die durch Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken weisen beim OPE besonders große Schwankungen auf. Dies könnte zum einen an der begrenzten Auflösung der Ellipsometrie bei

Tabelle 4.3: OPE

Serie	CA (Au)		CA (SAM)		Elli (SAM) Schichtdicke ¹	berechneter tilt angle (TA)	theor. Länge des Moleküls
	rec.	adv.	rec.	adv.			
TSG (24h)	66 °	77 °	58 °	70 °	17 Å	39 °	22 Å
GA 1 (48h)	71 °	85 °	70 °	83 °	15 Å	47 °	22 Å
GA 2 (24h)	62 °	70 °	66 °	76 °	39 Å	-	22 Å
GA 3 (48h)	56 °	72 °	55 °	71 °	29 Å	-	22 Å

¹ korrigiert mit der Nalimov-Methode [57]

alle Ergebnisse sind Mittelwerte der entsprechenden Versuchsreihen

CA (Au) – Kontaktwinkel des Goldsubstrates direkt vor dem *Self Assembling*

CA (SAM) – Kontaktwinkel der fertigen Monoschicht

so geringen Schichtdicken und zum anderen an der möglichen Bildung von Doppelschichten auf Grund der geringen Löslichkeit von OPE und der Affinität zwischen den Thioacetylschutzgruppen liegen, welche das Herunterspülen von dem Substrat erschweren.

Auf dem STM-Bild (gezeigt in Abbildung 4-13 nach einer Reaktionszeit von 24 h) erkennt man wieder deutlich die Terrassenstruktur des Goldes. Besonders im unteren Bereich des Bildes weiß zu erkennen, scheinen die OPE Moleküle bevorzugt an den Terrassengrenzen eine Bindung mit der Oberfläche einzugehen und wirken durch die π - π -Wechselwirkungen untereinander als eine Art „Kristallisationskeim“ für weitere OPE-Moleküle. Hierdurch können inselartige Gebilde von OPE auf dem Gold entstehen, die dann vermutlich erst durch verlängerte *Self Assembling* Zeit zu einem homogenen Film ausheilen.

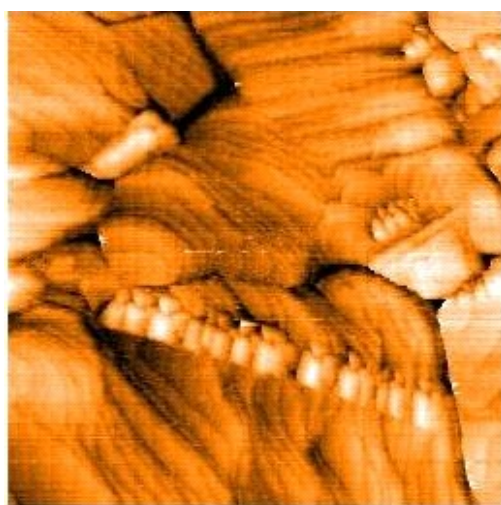


Abbildung 4-13: STM-Aufnahme von OPE auf Gold Arrandee™ (Reaktionszeit = 24 h)

Im FT-IR-Spektrum (siehe Abbildung 4-14) mittels streifendem Einfall gemessen, sieht

man auch hier deutlich aufgelöst die Banden im CH-Schwingungsbereich bei 2912 cm^{-1} und 2851 cm^{-1} . Diese Banden können auf Grund der fehlenden Alkylanalogen CH_3 - und CH_2 -Gruppen nicht mit den Referenzschwingungen aus Tabelle 4.2 verglichen werden. Sie zeigen hier lediglich die Anwesenheit eines organischen Films auf dem Substrat. Allerdings können diese Banden auch von der CH_3 -Gruppe der Acetylschutzgruppe erzeugt werden. In Abbildung 4-15 ist der „Fingerprint“-Bereich des FT-IR Spektrums abgebildet. Hier können deutlich die typischen aromatischen Schwingungen im Bereich von 750 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} gefunden werden, welche die Anwesenheit eines aromatischen organischen Films auf dem Substrat bestätigen [51].

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Bildung von *Self Assembled Monolayern* auf Gold ArrandeeTM möglich ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die hier verwendeten Methoden zur Charakterisierung für alle weiteren *Self Assembling* Versuche verwendet.

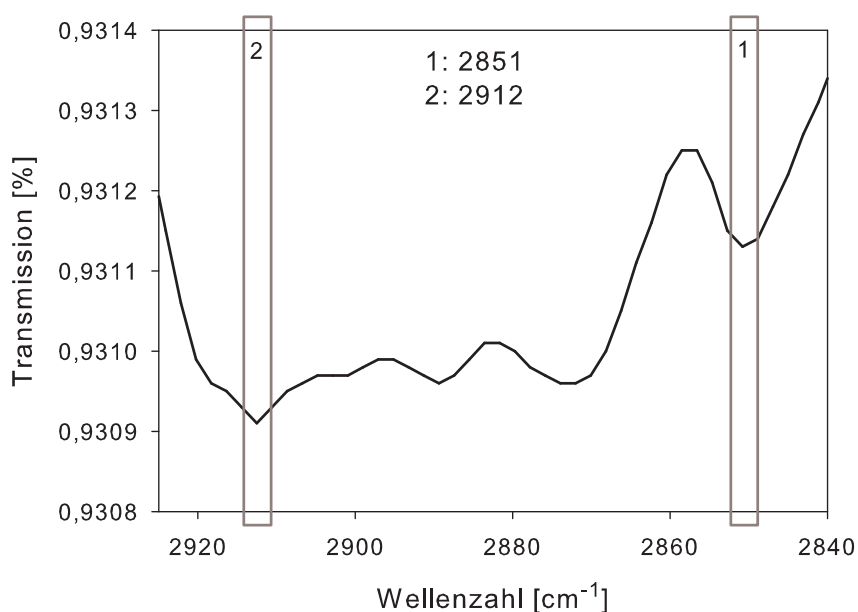


Abbildung 4-14: FT-IR Spektrum von 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (**2**) auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen

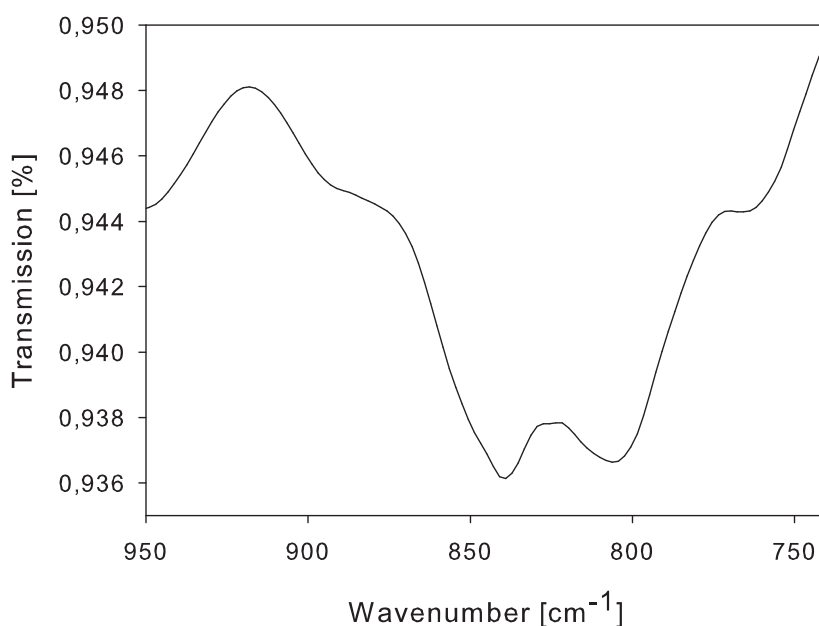


Abbildung 4-15: FT-IR Spektrum von 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (**2**) auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen – „Fingerprint“-Bereich

1-Dodecyl-thioacetat (**3**)

Zur Vergleichbarkeit wurde das 1-Dodecylthioacetat in Anlehnung an das 1-Dodecanthiol unter gleichen Bedingungen im *Self Assembling* eingesetzt. Es wurde eine 1 mM Lösung in absolutiertem Ethanol hergestellt und das vorbereitete Gold Arrandee™ für 6 h darin eingetaucht (siehe Tabelle 4.4 - Serie GA). Das gemittelte Ergebnis aus den Versuchsreihen mit den TSG-Substraten ist ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 4.4: 1-Dodecyl-thioacetat

Serie	CA (Au)		CA (SAM)		Elli (SAM) Schichtdicke ¹	berechneter tilt angle (TA)	theor. Länge des Moleküls
	rec.	adv.	rec.	adv.			
TSG	78°	88°	67°	83°	13 Å	37°	16 Å
GA	59°	74°	74°	88°	13 Å	38°	16 Å

¹ korrigiert mit der Nalimov-Methode [57]

alle Ergebnisse sind Mittelwerte der entsprechenden Versuchsreihen

CA (Au) – Kontaktwinkel des Goldsubstrates direkt vor dem *Self Assembling*

CA (SAM) – Kontaktwinkel der fertigen Monoschicht

Der Kontaktwinkel, die Hysterese und die berechnete Schichtdicke aus der Ellipsometrie stimmen mit denen des 1-Dodecanthiol überein. Im FT-IR-Spektrum (Siehe Anhang A.2 – Abbildung A-9) wurde die asymmetrische -CH₃ *in-plane* Schwingung aus der Acetylgruppe

mit 2961 cm^{-1} gefunden. Die beiden aufgelösten CH_2 -Schwingungen sind mit 2861 cm^{-1} und 2926 cm^{-1} den flüssig analogen Schwingungen aus Tabelle 4.2 (Seite 29) zuzuordnen. Dies deutet auf einen ungeordneten Film hin, welcher durch eine verlangsamte Kinetik des *Self Assembling* Prozesses erklärbar wäre: nach den üblichen 6 h für das 1-Dodecanthiol ist die Monoschicht beim 1-Dodecylthioacetat noch nicht vollständig ausgebildet und ausgeheilt. Es ist denkbar, dass die Schutzgruppe, entweder durch die verlangsamte Abspaltung oder ihr Zurückbleiben danach, diese „Unordnung“ in der Schicht induzieren kann.

Trotz der FT-IR-Ergebnisse, die eine ungeordnete Schicht implizieren, deuten alle anderen Untersuchungen die Ähnlichkeit des resultierenden SAMs mit dem aus 1-Dodecanthiol an. Klarheit kann hier eine Verlängerung der Reaktionszeit zum Ausgleich der verlangsamten Kinetik bringen. Es sollte sich dann ein strukturell identischer Film nach der Abspaltung der Acetylenschutzgruppe ergeben. Diese Versuche waren nicht mehr Bestandteil dieser Arbeit.

1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (4)

In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen zum 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether zusammengefasst. Jede Versuchsreihe entspricht zwei durchgeführten Versuchen. Das *Self Assembling* wurde wiederum aus 1 mM oder 10 mM Lösung von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether in Ethanol durchgeführt (Angabe in Klammern). Die Reaktionszeiten sind variiert worden von 1 h über 6 h bis hin zu 24 h. Nach der entsprechenden Reaktionszeit (zweite Angabe in Klammern) wurde das Gold ArrandeeTM Substrat mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom sanft trocken geblasen.

Tabelle 4.5: 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether – theor. Länge des Moleküls = 16 Å

Serie	CA (Au)		CA (SAM)		berechneter tilt angle (TA)	Elli (SAM) Schichtdicke ¹
	rec.	adv.	rec.	adv.		
GA 1 (1mM – 1 h)	40°	53°	56°	70°	89°	$0,4\text{ Å}$
GA 2 (1mM – 6 h)	36°	47°	54°	65°	-	17 Å
GA 3 (1mM – 24 h)	36°	9°	48°	60°	89°	$0,3\text{ Å}$
GA 4 (10mM – 6 h)	42°	49°	55°	65°	48°	$10,7\text{ Å}$
GA 5 (10mM – 24 h)	41°	49°	64°	79°	18°	$15,2\text{ Å}$

¹ korrigiert mit der Nalimov-Methode [57]

alle Ergebnisse entsprechen einem Doppelversuch

CA (Au) – Kontaktwinkel des Goldsubstrates direkt vor dem *Self Assembling*

CA (SAM) – Kontaktwinkel der fertigen Monoschicht

Die erste Versuchsreihe (GA 1) ergab eine sehr niedrige Schichtdicke, welche mittels Ellipsometrie bestimmt wurde. Daraus resultiert ein sehr hoher *tilt angle* von 89° , welche auf eine *lying down* Phase oder eine ungeordnete Monoschicht hindeutet. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die zweite Versuchsreihe (GA 2) für 6 h in der *Self Assembling* Lösung belassen und dabei einer Schichtdicke von 17 Å erreicht. Die Schichtdicke im Bereich der Moleküllänge deutet hier auf senkrecht stehende Moleküle innerhalb der Monoschicht hin. Jedoch konnte dieses Ergebnis mit der Versuchsreihe GA 3 (Reaktionszeit = 24 h) nicht bestätigt werden.

Die Versuchsreihen GA 4 und GA 5 wurden mit einer Konzentration von 10 mM in der *Self Assembling* Lösung durchgeführt. Bei einer Reaktionszeit von 6 h (GA 4) konnte eine Schichtdicke von 11 Å mit einem resultierenden *tilt angle* von 48° erreicht werden. Mit einer verlängerten Reaktionszeit von 24 h (GA 5) ergab sich eine Schichtdicke von 15 Å mit einem *tilt angle* von 18° . Dies entspricht deutlich eher den erwarteten Ergebnissen von 1-Dodecanthiol.

FT-IR-Untersuchungen ergaben die in Tabelle 4.6 angegebenen Schwingungen, die mit denen aus Tabelle 4.2 (Seite 29) verglichen wurden. Zwei Spektren, für eine Versuchsdauer von 6 h und 24 h, sind exemplarisch im Anhang A.2 in Abbildung A-5 und A-6 dargestellt. Diese Schwingungen konnten ebenfalls in den Versuchen bei einer Konzentration von 1 mM mit einer Versuchsdauer von 1 h und 6 h bestätigt werden. Alle Schwingungen deuten auf eine kristalline Phase hin, welche eine geordnete Struktur auf dem Gold ArrandeeTM nahe legen.

Tabelle 4.6: FT-IR Schwingungen von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether

Wellenzahl	Schwingung	Phase
2849 cm^{-1}	sym. CH_2	kristallin
2919 cm^{-1}	asym. CH_2	kristallin
2967 cm^{-1}	asym. CH_3 (in plane)	

Auf Grund der nur wenigen durchgeführten Messungen (zwei je Versuchsreihe) kann nur vermutet werden, dass die Reaktion im Vergleich zum 1-Dodecanthiol stark verlangsamt ist. Dies wird von den etwas einheitlicheren Ergebnissen aus den beiden Versuchsreihen mit einer höheren Konzentration in der *Self Assembling*-Lösung gestützt.

Die Untersuchungen zeigen, dass eine in situ Abspaltung der Acetylschutzgruppe beim 1-Dodecyl-thioacetat **3** und 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**), wie beim 2,5-Di(phenylethynyl)-4'-thioacetylbenzol **2** möglich scheint. Die Kinetik wird durch den zusätzlichen Schritt der Abspaltung offenbar stark verlangsamt und verzögert so vermutlich das Ausheilen bzw. die Reorganisation der Monoschicht zu einer verdichteten und hoch geordneten Struktur. Weitere

Versuchsreihen mit verschiedenen Reaktionszeiten sind hier nötig, um die Unterschiede zum *Self Assembling* des 1-Dodecanthiols und die vermutete verlangsamte Kinetik zu bestätigen.

Ferrocen-1,1'-dithiol (5)

Für das *Self Assembling* wurde in 1 mM Lösung von Ferrocen-1,1'-dithiol in Toluol gearbeitet und anschließend im sanften Argonstrom entgast. Das Gold ArrandeeTM wurde für 1 h, 6 h bzw. 24 h unter Argon als Schutzgas in die *Self Assembling* Lösung getaucht. Anschließend wurde das Substrat mit Toluol gespült und unter sanftem Stickstoffstrom getrocknet. In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Ferrocen-1,1'-dithiol

Serie	CA (Au)		CA (SAM)		Elli (SAM) Schichtdicke ¹	theor. Länge des Moleküls
	rec.	adv.	rec.	adv.		
1 (1 h)	29 °	40 °	35 °	53 °	6 Å	5,6 Å / 3,3 Å
2 (6 h)	33 °	44 °	46 °	55 °	10 Å	5,6 Å / 3,3 Å
3 (24 h)	19 °	32 °	41 °	60 °	8 Å	5,6 Å / 3,3 Å

¹ korrigiert mit der Nalimov-Methode [57]

alle Ergebnisse sind Mittelwerte der entsprechenden Versuchsreihen

CA (Au) – Kontaktwinkel des Goldsubstrates direkt vor dem *Self Assembling*

CA (SAM) – Kontaktwinkel der fertigen Monoschicht

Anhand der Kontaktwinkelhysteresen des reinen Goldsubstrates, welche zwischen 11 ° und 13 ° liegen, erkennt man das gleiche Maß an Rauigkeit der verwendeten Gold ArrandeeTM Substrate. Ein Blick auf die mittels Ellipsometrie gemessenen Schichtdicken und die Kontaktwinkelhysteresen der Monoschichten zeigt für die Versuchsreihe nach 6 h einen einheitlichen Film mit einer Kontaktwinkelhysterese von 9°, jedoch eine zu hohe Schichtdicke mit 10 Å. Bei kürzerer (1 h), wie auch bei längerer Reaktionszeit (24 h) ist die Kontaktwinkelhysterese auf 18 ° bzw. 19 ° angestiegen. Die Schichtdicken mit 6 Å bzw. 8 Å entsprechen hierbei jedoch deutlich eher dem erwarteten Wert von 5,6 Å. Die höheren Schichtdicken bei diesen Versuchszeiten sind vermutlich auf Mehrfachschichten zu Beginn des Wachstumsprozesses zurückzuführen, die im späteren Verlauf ausheilen. In Abbildung 4-16 ist jedoch zu erkennen, dass die Qualität des Goldsubstrates mit seinen Goldterrassen von mindestens 1 µm Größe bei allen drei Versuchsreihen gleich ist.

Das Ferrocen-1,1'-dithiol ist ein besonderer Fall im *Self Assembling*. Es bestehen ver-

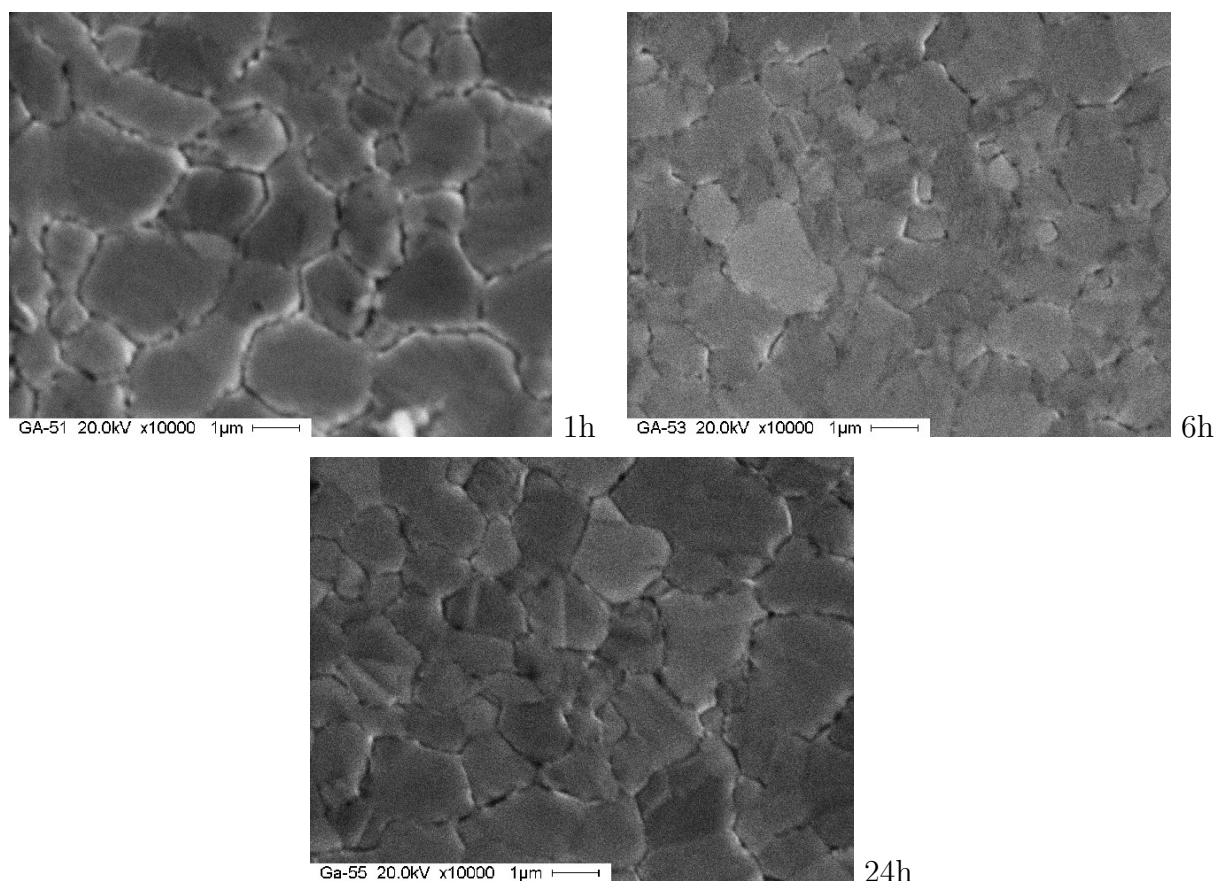


Abbildung 4-16: REM Aufnahmen von Ferrocen-dithiol

schiedene Ausrichtungsmöglichkeiten des Moleküls zur Goldoberfläche. Die zwei in Abbildung 4-17 skizzierten Grenzfälle sind möglich: Erstens die parallele Anordnung der Fünfringe zur Oberfläche (rechte Angabe der Schichtdicke in Tabelle 4.7) und zweitens die Anordnung senkrecht zur Oberfläche (linke Angabe der Schichtdicke in Tabelle 4.7). Durch die senkrechte Anordnung können zwei der π -Systeme durch die Wechselwirkung der Elektronenwolken die Ordnung in der Monoschicht erhöhen. Dieses π - π -stacking begünstigt zudem inselartiges Wachstum der Monoschicht, weil so die Wechselwirkung der π -Systeme maximiert wird. In den STM-Untersuchungen konnten Hinweise auf diese π - π -Wechselwirkungen gefunden werden: auf den Bildern in Abbildung 4-18 kann man deutlich regelmäßige Streifenstrukturen erkennen, wobei sich der Abstand im Bereich der Moleküllänge bewegt (siehe Tabelle 4.7).

Ebenfalls begünstigen auch hier Fehlstellen des Goldes das Wachstum, wodurch die Bildung der Monoschichten bevorzugt dort beginnt. Im FT-IR (siehe Abbildung 4-19) sind hier auf Grund der Abwesenheit von Alkylketten (analog zum OPE) lediglich die typischen Aromatenschwingungen der Ferrocen-Einheit zu finden. Weitere Spektren bei einer Reaktionszeit von 1 h bzw. 24 h im Anhang A.2 in Abbildung A-7 und A-8 bestätigen dies.

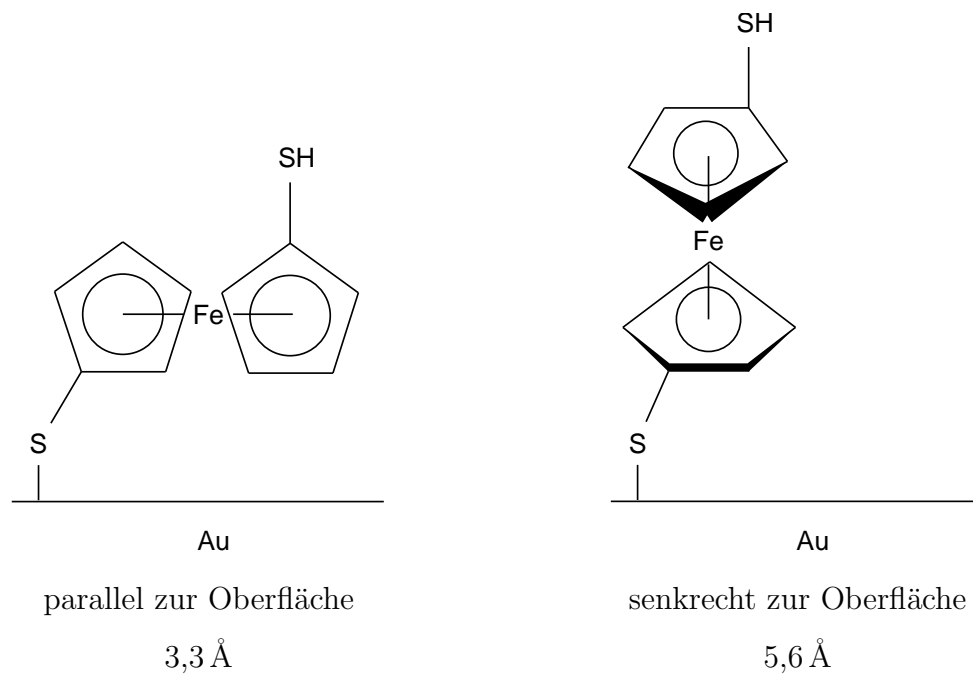


Abbildung 4-17: Mögliche Anordnungen des Ferrocen-1,1'-dithiol auf Gold

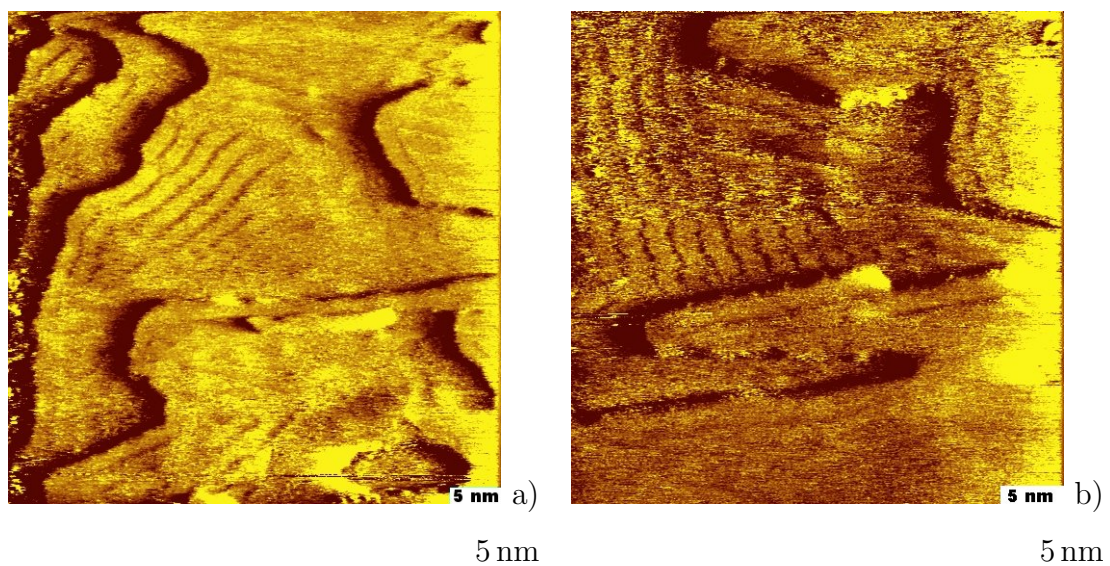


Abbildung 4-18: STM-Bilder von Ferrocen-1,1'-dithiol auf Gold ArrandeeTM

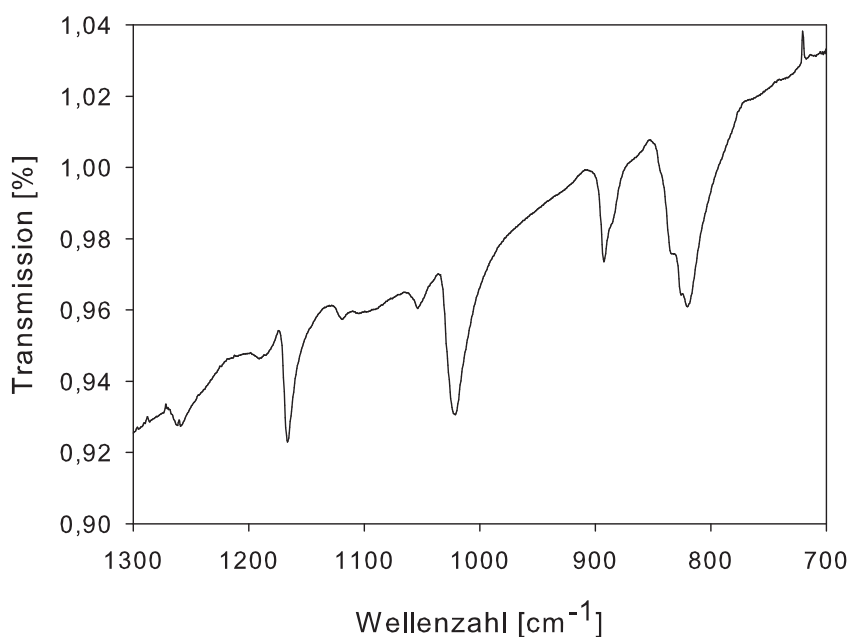


Abbildung 4-19: FT-IR-Spektrum von Ferrocen-1,1'-dithiol (**5**) auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen (Reaktionszeit = 6 h)

4.6 Ergebnisse

Die Versuche mit 1-Dodecanthiol (**1**) und OPE (**2**) zeigen durch die Vergleiche mit den literaturbekannten Studien deutlich, dass eine Bildung von *Self Assembled Monolayers* auf den Gold Arrandee™ Substraten möglich ist. Die Kontaktwinkel zeigen bei der hydrophoben Methylgruppe eine signifikante Änderung im Vergleich zum Au(111). Die Messung einer Schichtdicke im Bereich der Moleküllängen mittels Ellipsometrie ist, trotz großer Schwankungen, ebenfalls ein deutliches Zeichen für die Bildung der Monoschicht. Auf Grund der REM- und STM-Untersuchungen kann die Rauigkeit der Goldsubstrate als relativ niedrig eingestuft werden. Die FT-IR-Messungen im streifenden Einfall mittels p-polarisiertem Licht bestätigen durch qualitativen Vergleich der ermittelten Schwingungen mit denen von kristallinen Phasen beim 1-Dodecanthiol (**1**) eine hohe Ordnung in der Monoschicht. Beim OPE (**2**) kann mittels FT-IR ein aromatischer Film auf der Oberfläche durch die typischen aromatischen Schwingungen im „Fingerprint“-Bereich bestätigt werden.

Die Ergebnisse des *Self Assemblings* von OPE (**2**) zeigen, dass die Acetylschutzgruppe in situ abspaltet und somit ein direktes Erzeugen einer Monoschicht möglich ist. Das 1-Dodecylthioacetat (**3**) bildet ebenfalls Monoschichten aus, welche strukturell den Monoschichten aus 1-Dodecanthiol gleichen. Jedoch zeigen die Vergleiche der FT-IR-Spektren, dass entweder die abgespaltene Schutzgruppe oder eine Verlangsamung der Kinetik innerhalb der gewählten

Reaktionszeit die Ordnung der Monoschicht negativ beeinflusst.

Trotz weniger Versuche zum 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) deuten die Schwingungen im FT-IR auf Grund der Vergleichbarkeit mit Schwingungen einer kristallinen Phase auf eine hoch geordneten Struktur hin. Durch seine *tert*-butyl Schutzgruppe zeigt er jedoch im Vergleich zum OPE eine deutlich langsamere Ausbildung einer geordneten Monoschicht. Dies deutet auf den größeren sterischen Anspruch der Schutzgruppe und somit die erschwerte Dissoziation derselbigen auf der Goldoberfläche hin. Entweder ist die Abspaltung energetisch ungünstiger als die der Acetylschutzgruppe, oder die Physisorption an der Oberfläche ist deutlich erschwert. Auf Grund der Bildung einer geringeren Schichtdicke in der Versuchsreihe 2 des 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioethers kann vermutet werden, dass sich zuerst eine Art *lying down* Phase ausbildet, in der dann die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe erfolgen kann. Anschließend Desorption der Abgangsgruppe und weiteres Durchlaufen des Adsorptions-/Abspaltungs- und Desorptionszyklusses lässt dann durch Zusammenschieben der Moleküle eine dichte Monoschicht entstehen. Dies wird durch die einheitlicheren und dem 1-Dodecanthiol deutlich ähnlicheren Ergebnisse bei den Versuchsreihen mit einer höheren Konzentration von 10 mM (Beschleunigung der Reaktion) unterstützt. Über weitere Versuche und eine Untersuchung der Kinetik kann darüber Klarheit gewonnen werden.

Das Ferrocen-1,1'-dithiol bildet ebenfalls Monoschichten auf Gold aus. Die π -Systeme scheinen sich senkrecht (siehe Abbildung 4-17 links) zur Oberfläche anzuordnen, um so die Wechselwirkungen zu maximieren. Hierdurch wird das inselartige Wachstum begünstigt. Wie bei anderen Alkanthiolen auch beginnt das Wachstum bevorzugt an Fehlstellen des Goldes, was durch die STM-Bilder deutlich wird.

Somit zeigt sich, dass ein direktes *Self Assembling* von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**3**) und Ferrocen-1,1'-dithiol (**5**) auf Au(111) möglich ist.

5. Kinetik des „Self Assembling“ Prozesses

Nachdem nun das *Self Assembling* von verschiedenen Thiolen auf Gold erfolgreich untersucht wurde, kann die Kinetik detaillierte Auskünfte über den Mechanismus und verschiedene Einflüsse darauf aufzeigen. Allgemein bekannt ist, dass eine viel zu langsame Kinetik nicht zu gut geordneten Monoschichten führen kann, da sie sich nicht im chemischen Gleichgewicht befinden. Die Neben- und Konkurrenzreaktionen an der Oberfläche laufen in einem solchen Fall bevorzugt ab. Ist der kinetische Verlauf der Reaktion sehr schnell und irreversibel, so können die Defekte über die Zeit nicht ausheilen und es entsteht ebenfalls keine geordnete Monoschicht. Somit ist ein moderater kinetischer Verlauf notwendig, um hochgeordnete Monoschichten auf den Oberflächen zu erzeugen.

Betrachtet man nun die Kinetik verschiedener Moleküle beim *Self Assembling*, so kann man Aufschluss über den Verlauf der Teilreaktionen erhalten. Der genaue Verlauf solcher Teilreaktionen hängt stark von der Beschaffenheit des eingesetzten Moleküls ab. So kann z.B. eine Schutzgruppe die Reaktion verzögern oder sogar vollends verhindern. Hierüber können beispielsweise Rückschlüsse auf die Stärke der Schutzgruppe in Bezug zur Oberflächenreaktion der Kopfgruppe gezogen werden. Auch der genaue Verlauf der Reaktion ist von besonderem Interesse: so kann z.B. die Schutzgruppe in situ bei der Oberflächenadsorption abgespalten werden oder erst in einem zweiten Schritt, nachdem die Physisorption auf der Oberfläche schon abgeschlossen ist.

5.1 Theoretische Grundlagen

Die Kinetik des *Self Assembling* Prozesses ist am Beispiel der 1-Alkylthiole sehr gut untersucht [63, 64, 65]. Schon 1996 haben R. Georgiadis und K. A. Peterlinz mittels in situ Methoden die Kinetik der Adsorption von 1-Alkylthiolen mit einer Kettenlänge von 8, 12, 16 und 18 Kohlenstoffatomen aus Ethanol und Heptan über einen Zeitraum von 72h verfolgt [64]. Sie verwendeten die „Surface Plasmon Resonance“ (SPR) zur Verfolgung des Wachstums, ohne in das System einzugreifen [64]. Für 1-Alkylthiole haben sie drei kinetische Schritte identifiziert [64]. Der erste und schnellste Schritt lässt sich mit dem Adsorptionsmodell nach Langmuir beschreiben: Innerhalb von Minuten bilden sich große Inseln von Molekülen auf der Goldoberfläche [64, 65, 66]. In diesem schnellen Reaktionsschritt wird ca. 90 % der finalen Bedeckung erreicht, sofern die Kettenlänge größer als 8 ist [24, 63, 64, 67]. Bei kürzeren 1-Alkylthiolen war eine geringere Ordnung der Schicht zu beobachten [64]. Mittels „Second-Harmonic-Generation“

(SHG) wurde eine sehr hohe Mobilität der schwach gebundenen Moleküle während dieser ersten Phase gemessen [63]. Der zweite kinetische Schritt weist eine Kinetik nullter Ordnung auf und ist stark abhängig von der Kettenlänge, der Konzentration und der finalen Schichtdicke [24]. In diesem Schritt findet nach der Nukleierung und Bildung der ersten Inseln eine Verdichtung durch die hohe Mobilität der auf der Oberfläche gebundenen Moleküle statt [64]. Messbar ist dieser Effekt durch die höhere Ordnung der Gesamtschicht [64]. Der dritte und langsamste Schritt lässt sich wieder mit dem Langmuir-Adsorptionsmodell erklären: Initiiert wird dieser Schritt durch Erreichen eines kritischen Bedeckungsgrades der Goldoberfläche [63, 64]. Es erfolgt eine Reorientierung der Moleküle zu einer einheitlichen Schicht mit einem charakteristischen *tilt angle* zur Oberflächennormalen [49, 63, 64]. Das Ausheilen der Monoschicht, bei dem Fehlstellen gefüllt werden und die Alkylketten sich durch *gauche-gauche*-Reorientierung und Streckung vollends ausrichten, kann als vierter kinetischer Schritt angesehen werden [64]. Der Zeitraum ist hier extrem lang und die messbare Veränderung der Monoschicht sehr gering [63, 64].

Während α,ω -Alkyldithiole dafür bekannt sind, auch Mehrfachschichten oder *lying down* Phasen zu bilden, ergeben Dithioacetyl-geschützte Derivate reproduzierbar durch direktes *Self Assembling* Monoschichten auf Goldoberflächen [47]. O'SHEA ET AL. haben 2006 α,ω -geschützte-Dithiole direkt im Self-Assembling eingesetzt und nachgewiesen, dass sich Au-S-Bindungen an der Oberfläche ausbilden und die der Oberfläche abgewandte Acetylgruppe erhalten bleibt [47]. Der genaue Mechanismus und zeitliche Verlauf der Abspaltung der Acetyl-schutzgruppe bei der Entstehung der kovalent gebundenen Monoschicht konnte hier noch nicht geklärt werden [47]. Jedoch gibt es keine Anzeichen für Mehrfachschichten oder verstärkte Anreicherung von Acetylgruppen auf der Goldoberfläche [47]. Der qualitative zeitliche Verlauf der Reaktion (Auftragung der Schichtdicke gegen die Zeit) ist offenbar unbeeinflusst durch die Schutzgruppe [47].

5.1.1 Mechanismus des *Self Assembling* von Alkylthiolen auf Au(111)

Es gibt also verschiedene Prozesse während des *Self Assemblies*, die sich in der gemessenen Kinetik der Gesamtreaktion wiederfinden lassen. Zur Identifikation der verschiedenen kinetischen Phasen ist es hilfreich, die ablaufenden Reaktionen einzeln zu betrachten und ihren Verlauf nachzuvollziehen. Für die ersten Überlegungen werden die Monothiolalkyle betrachtet,

da sie in dieser Arbeit überwiegend Anwendung fanden und die Kinetik einfacher Vertreter dieser Spezies sehr gut untersucht ist.

Über die genaue Anzahl an Phasen im *Self Assembling* Prozess herrscht in der Literatur kein einheitliches Bild. Dies scheint vor allem auch daran zu liegen, dass einige Teilreaktionen auf Grund ihres langsamen und nicht sehr ausgeprägten Ablaufs nicht mit allen analytischen Methoden zu erfassen sind. Es wird der Vollständigkeit halber von vier Phasen ausgegangen, wie sie Nicholas Camillone III 2004 beschrieben hat, auch wenn frühere Literatur nur von drei kinetischen Phasen berichtet hat [63]. Diese Phasen sind exemplarisch in Abbildung 5-1 mit den verschiedenen Anordnungen der Moleküle auf der Oberfläche dargestellt.

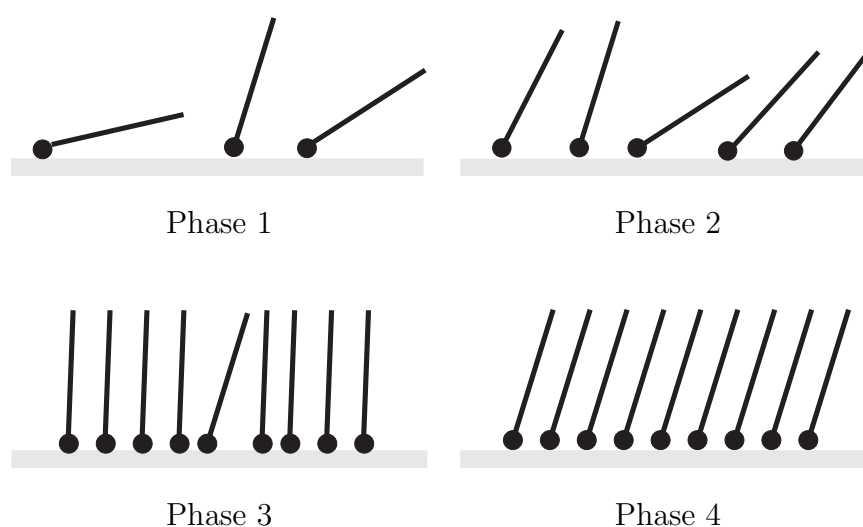


Abbildung 5-1: Verschiedene Phasen in der Kinetik des *Self Assemblies* von Monoalkylthiolen

In der ersten Phase müssen die Moleküle zuerst zur Oberfläche diffundieren, um dort physisorbieren zu können [63]. Die Moleküle sind nur schwach auf der Oberfläche gebunden und sehr mobil [63]. Die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser ersten Phase ist stark von der Art der Reaktion (z.B. *Self Assembling* aus Lösung oder der Gasphase) abhängig [36, 68]. Moleküle können nur so schnell an der Oberfläche gebunden werden, wie sie dorthin gelangen [36]. Der Diffusionskoeffizient bzw. Partialdruck bei einer Gasphasenreaktion (somit also die Konzentration) spielt hier eine wichtige Rolle und kann ggf. die Reaktionsgeschwindigkeit limitieren [36, 68]. Ebenfalls verlangsamen z.B. Lösungsmittel mit starker Oberflächenaktivität die Reaktionsgeschwindigkeit beim *Self Assembling* aus Lösung [36]. Hier ist die Aktivierungsenergie höher, um die Lösungsmittelmoleküle bei der Adsorption an der Oberfläche zu verdrängen [36].

In Phase zwei sorgt die hohe Affinität des Schwefels zum Gold für die Abspaltung des

Wasserstoffs ($\text{R-SH} + \text{Au(111)} \rightarrow \text{R-S-Au(111)} + \frac{1}{2}\text{H}_2$), um eine kovalente Schwefel-Gold-Bindung auszubilden [13]. Diese Thiolat-Bindung hat eine Energie von ca. 45kcal/mol [13, 24]. Hier beginnen sich die Moleküle aus der zuerst gebildeten *lying down* Phase aufzurichten [63, 68, 69]. Dieser Prozess wird von den van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten und der erhöhten Entropie durch die Entfernung der Solvathülle unterstützt [24]. Hierbei muss man in Betracht ziehen, dass die Anzahl der freien Adsorptionsplätze auf der Oberfläche mit der Zeit sinkt. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit des Wachstums zu Beginn größer ist und mit der Zeit abnehmen wird. Die resultierende finale Schichtdicke wird aber einem Grenzwert entgegen streben, der sich in erster Näherung durch die Moleküllänge beschreiben lässt, wenn man von einer Monoschicht ausgehen kann. So lässt sich dieses Verhalten grob mit einem exponentiellen Verlauf der Form $y = a(1 - e^{-bx})$ beschreiben. Hierbei ist a , wie oben beschrieben, in erster Näherung durch die maximale Schichtdicke gegeben, und b ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der dieser Grenzwert angestrebt wird. Der Aufbau der Schicht lässt sich qualitativ also wie in Abbildung 5-2 beschreiben [70]. Genau dieser

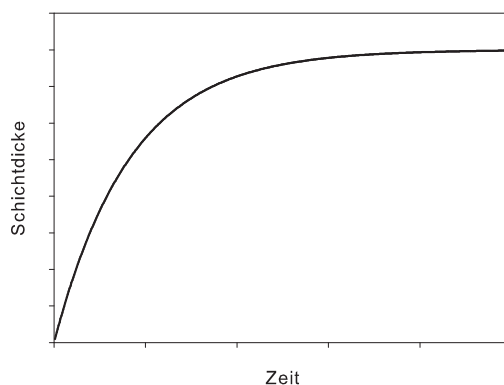


Abbildung 5-2: Zeitlicher Verlauf des Wachstums einer Monoschicht

Verlauf wird mittels dem Langmuir-Modell und einer entsprechenden kinetischen Beschreibung abgebildet. 2001 hat Daniel K. Schwartz in einem Review-Artikel zusammengefasst, dass die Langmuir-Kinetik den *Self Assembling* Prozess erstaunlich gut und robust beschreibt [36]. Lediglich in der Startphase und gegen Ende der Reaktion kann es zu Abweichungen kommen [36]. Schwartz berichtet hier von einer gelegentlich beobachteten Induktionsphase, bevor das Wachstum der Monoschicht beginnt [36]. Später wird berichtet, dass dies durch das Verdrängen von Verunreinigungen auf der Substratoberfläche vor Beginn der Wachstumsphase ausgelöst werden kann [64, 67]. Der genaue Wachstumsmechanismus von Alkylthiolmonoschichten auf Goldoberflächen ist zu diesem Zeitpunkt (2001) noch ungeklärt [36]. Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, bilden sich an der Goldoberfläche sogenannte *Adatoms*, welche sich

aus der Goldoberfläche herausbewegen und somit die Bindung der Templatmoleküle an der Oberfläche erleichtern [43, 44, 45]. Auf Grund der Beweglichkeit der an der Oberfläche gebildeten Thiolate können weitere Umorientierungen im Verlauf des *Self Assemblies* stattfinden [43].

In Phase 3 findet die Umorientierung der Schicht statt [63]. Hierbei richten sich die Alkylketten aus und verdrehen sich zueinander, bis die thermodynamisch stabilste Form erreicht ist [63, 69]. Man spricht hier auch von *gauche-gauche*-Reorientierung. Fehlstellen und Defekte in der Schicht werden in diesem Prozess ebenfalls minimiert. Wie in der Literatur beschrieben, führt dieser Prozess zu einer bestimmten Neigung der Schicht, welcher durch den *tilt angle* quantifiziert wird [63]. Die mittlere Schichtdicke verringert sich hierbei. Dieser Prozess kann aber erst einsetzen, wenn eine kritische Dichte an Molekülen auf der Oberfläche erreicht ist und somit eine Triebkraft für diesen Prozess darstellt [63, 68]. Der Bedeckungsgrad an Molekülen lässt sich unter anderem durch die mittlere Schichtdicke beschreiben. Umso dichter die Moleküle auf der Oberfläche angeordnet sind, umso stärker ist deren Bestreben, dem sterischen Anspruch auszuweichen. Die Moleküle richten sich, wie oben beschrieben, auf und nehmen eine energetisch günstigere Anordnung ein [69]. Der *tilt angle* beträgt in dieser Phase zunächst nahezu 0°. Makroskopisch messbar ist dies durch die höhere mittlere Schichtdicke. In der Literatur wird dieser kritische Bedeckungsgrad mit ca. 70 % bis 80 % angegeben [24, 36]. Bei sehr kurzen Alkylketten (kleiner ca. C₈) ist dieser Bedeckungsgrad meist deutlich geringer und liegt bei etwa 50 % [24].

Phase 4 ist die langsamste Phase und kaum von Phase 3 zu unterscheiden. Sie beinhaltet das langsame Ausheilen von Defekten in der Monoschicht [63]. Bei längeren Alkylketten (> C₂₂) ist die intrinsische Reorientierung und Ausheilung von *gauche*-Defekten deutlich nachzuweisen, wohingegen bei kürzeren Ketten diese Effekte weniger bis gar nicht ausgeprägt sind [63]. Aus diesem Grund ist Phase 4 für die Beschreibung der Wachstumskinetik von Alkylthiolen mit kürzeren Alkylketten nicht relevant und für lange Alkylketten ungefähr 100 bis 300 mal langsamer als Phase 1 [63].

5.1.2 Adsorptionsmodell nach Langmuir

Das Adsorptionsmodell nach Langmuir wird klassischerweise für die Beschreibung der Kinetik des *Self Assemblies* von Alkylthiolen auf Gold herangezogen [36]. Es hat sich als außerordentlich robust dargestellt und konnte in der Mehrheit der bisherigen Veröffentlichungen die erhaltenen Ergebnisse gut beschreiben [36]. Das Modell basiert auf einem exponentiell-

lem Wachstum des Bedeckungsgrades, der gegen die Gleichgewichtsbedeckung strebt. Der Bedeckungsgrad (Θ) ist als das Verhältnis von besetzten Bindungsstellen zur Anzahl insgesamt vorhandener Bindungsstellen definiert und kann somit bei einer Monolage maximal Eins (vollständige Besetzung aller Bindungsstellen) erreichen [71]. Um das Adsorptionsmodell nach Langmuir anwenden zu können, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein: Erstens muss es sich um eine Reaktion erster Ordnung handeln, bei der lediglich eine Monolage entsteht [71] und zweitens muss die Bindung an der Oberfläche unabhängig vom Bedeckungsgrad, also unabhängig von der Besetzung benachbarter Bindungsstellen sein [71]. Hieraus ergibt sich Formel 5.1 für die Adsorption nach Langmuir, wobei d_0 die Adsorptionskonstante und k die Geschwindigkeitskonstante ist [64, 71].

$$\Theta = d_0 \left[1 - e^{-kt} \right] \quad (5.1)$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration der adsorbierenden Templatmoleküle gegenüber der zur Verfügung stehenden Bindungsstellen groß ist, kann die Konzentration an Adsorbatmolekülen an der Oberfläche als konstant angesehen und mit in der Adsorptionskonstanten berücksichtigt werden. Dies ist möglich, weil die erste Ableitung der Gleichung $\Theta' = d_0 k \cdot e^{-kt}$ ist und somit das Produkt von d_0 und k ein Zusammenfassen möglich macht. Hierdurch kann d_0 auf Eins normiert werden und die Formel vereinfacht sich zu Gleichung 5.2. k wird nun mit dem Index d versehen, um diese Zusammenfassung deutlich zu machen.

$$\Theta = 1 - e^{-k_d t} \quad (5.2)$$

GRUNZE ET AL. haben diese vereinfachte Form in ihrer Arbeit verwendet, um eine Geschwindigkeitskonstante aus den erhaltenen Messwerten zu erhalten [63]. In dem Review-Artikel von SCHWARTZ werden aus k_d die reziproken Geschwindigkeitskonstanten ($1/k_d$) errechnet und zum Vergleichen der Ergebnisse verwendet, da sie intuitiver zu interpretieren sind [36]. Er hat ebenfalls festgestellt, dass die bisherigen Ergebnisse im allgemeinen starke Streuungen im Bereich von zwei Größenordnungen aufweisen [36]. Hierbei wurden Arbeiten in einem Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-3} M mit Alkylkettenlängen von C_{12} bis C_{22} unter überwiegender Verwendung von Alkoholen und Alkanen als Lösungsmittel und von verschiedenen Autoren³ berücksichtigt [36]. Der bisher vermutete Grund für die Abweichungen und Schwankungen sind die unterschiedlichen Rauigkeiten und Mikrokristallinitäten der verwendeten Goldoberflächen, jedoch war dies bis dato noch ungesichert [36, 63].

³BAIN ET AL., BIEBUYCK ET AL., KARPOVICH ET AL., DEBONO ET AL., SCHESSLER ET AL., PAN ET AL., PETERLINZ ET AL., SHAO ET AL., XU ET AL., DANNENBERGER ET AL. und HIMMELHAUS ET AL.

Bei den typischen Methoden, der Kinetik in situ zu folgen, wie z.B. bei der „Surface Plasmon Resonance“ (SPR), werden Messwerte erhalten, die sich mit der Schichtdicke während der Monoschichtbildung korrelieren lassen. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit (k) ist die erste Ableitung bei $t=0$ entscheidend, da die Steigung in diesem Punkt bestimmt wird. Somit wird üblicherweise in der Literatur der Bedeckungsgrad (Θ) durch die Schichtdicke ersetzt. Es wird also die Gleichung 5.3 in Anlehnung an die Langmuir-Gleichung 5.1 verwendet, um k aus dem Schichtdickenverlauf zu berechnen [36, 63, 64, 72]. Hier wird das d und das k jeweils mit dem Index L versehen, um die Herkunft aus der ursprünglichen Langmuir-Gleichung 5.1 kenntlich zu machen.

$$y_L = d_{0L} [1 - e^{-k_L t}] \quad (5.3)$$

Im Adsorptionsmodell nach Langmuir werden die immer wieder beobachteten Reorganisationsprozesse beim *Self Assembling* nicht mit berücksichtigt. Diese Gleichung kann auf Grund ihrer mathematischen Form nur den Anstieg bis hin zu einem Maximum abbilden. Bei realen *Self Assembled Monolayers* gibt es offenbar Abweichungen von diesem einfachen Modell, was vor allem bei höheren Bedeckungsgraden vorkommt. Dies scheint durch die Berichte von SCHWARTZ bestätigt zu werden.

5.2 Erweiterung der Langmuir-Gleichung

In Abbildung 5-3 ist der kinetische Verlauf der Ausheilung bzw. Reorganisation (Phase 3 und Phase 4) dargestellt. Das Adsorptionsmodell nach Langmuir berücksichtigt diese Pro-

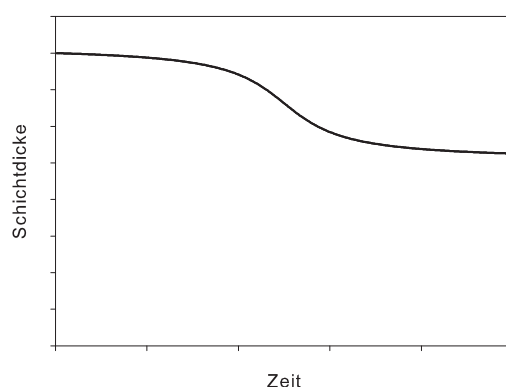


Abbildung 5-3: Zeitlicher Verlauf der Umorientierung einer Monoschicht

zesse nicht, weshalb es sinnvoll ist, diesen Anteil an der Kinetik getrennt zu betrachten. Der abgebildete Verlauf lässt sich rein deskriptiv mit einer negierten *arctan*-Funktion beschreiben. Führt man dann noch Variablen zur Anpassung des Kurvenverlauf ein, so erhält man

Gleichung 5.4.

$$y_R = \Delta_R \cdot \left[-\arctan \left(\frac{t}{v_R} + s \right) \right] + a \quad (5.4)$$

In dieser Formel ist s ein Maß für den zeitlichen Beginn der Umorientierungsreaktion. Δ_R spiegelt den Betrag der Schichtdickenabnahme wieder und v_R stellt einen Reorganisationsparameter dar, der die Geschwindigkeit der Abnahme beschreibt. Das a ergibt sich aus der Schichtdicke, die letztlich in der Reaktion erreicht werden kann, und ist somit abhängig von der Moleküllänge und dem *tilt angle*.

Addiert man diesen Term nun zu der Langmuir-Gleichung 5.3, wie sie üblicherweise in Kinetikuntersuchungen verwendet wird, so erhält man die Gesamtgleichung 5.5.

$$y = d_0 \left(1 - e^{-kt} \right) + \Delta_R \cdot \left[-\arctan \left(\frac{t}{v_R} + s \right) \right] + a \quad (5.5)$$

Der Gesamtkurvenverlauf ergibt sich dann, wie es in Abbildung 5-4 dargestellt ist: ab einem

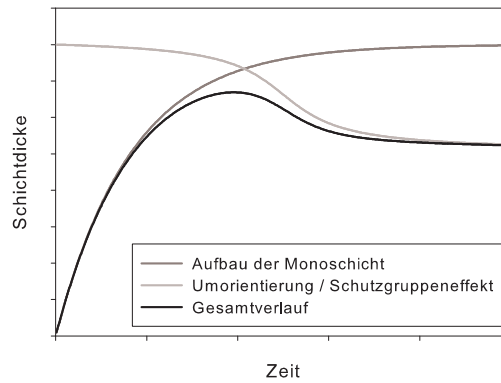


Abbildung 5-4: Wachstums-, Umorientierungs- und Gesamtverlauf der Kinetik einer Monoschichtbildung

bestimmten Zeitpunkt während des *Self Assemblies* setzt die Reorientierung ein, bei der sich die Schicht neigt oder eine Schutzgruppe abgespalten wird. Dies macht sich in der Verringerung der Schichtdicke bemerkbar.

Diese Addition bewirkt allerdings, dass die Parameter d_{0L} und k_L aus der Langmuir-Gleichung durch die eingeführten Variablen Δ_R , v_R und s beeinflusst werden, was aus der Ableitung ($y_R' = -\frac{\Delta_R}{v_R s^2}$) zu erkennen ist. Somit sind die aus dieser erweiterten Langmuir-Formel 5.5 errechneten Geschwindigkeitskonstanten verfälscht und weichen möglicherweise von den Literaturwerten ab. Deshalb müssen die Abweichungen der Parameter d_0 und k aus dieser erweiterten Formel von denen aus der Langmuir-Gleichung kritisch betrachtet werden. Möglicherweise können diese Unterschiede auch ein Indiz für die Ausheilungs- bzw. Reorganisationsprozesse sein und bieten eine Korrelationsmöglichkeit mit dem eingeführten Reorganisationsparameter v_R .

5.3 Vergleich von Molekülen mit verschiedenen Kopfgruppen im *Self Assembling*

Betrachtet man nun die zuvor beschriebenen Abweichungen der Kinetik verschiedener Moleküle während des *Self Assemblies* mit den vorgestellten mathematischen Modellen, so sollte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse überprüft werden. Es handelt sich bei der eingeführten Gleichung 5.5 um eine Ergänzung auf der Grundlage der Langmuir-Formel (siehe Gleichung 5.3), wodurch die ursprünglichen Parameter durch die neu eingeführten beeinflusst werden. Jedoch ist dieser Einfluss zu Beginn des exponentiellen Anstiegs während der schnellen Wachstumsphase (abgebildet durch die Langmuir Gleichung) zu vernachlässigen, weil die addierte Gleichung zur Darstellung der Ausheilungs- bzw. Reorganisationseffekte zu Beginn nahezu konstant ist. Dies zeigt sich durch die zu erwartenden geringen Werte der ersten Ableitung zum Zeitpunkt $t=0$ für die Gleichung 5.4. Somit sollte der Einfluss auf die Bestimmung von k gering sein.

Der neu eingeführte Reorganisationsparameter v_R , der ein Maß für die Ausheilungs- und Reorganisationsreaktionen in den Phasen 3 und 4 der Kinetik (siehe Kapitel 5.1.1) ist, sollte Aufschluss über die unterschiedlich stark ausgeprägte Ausheilung bzw. Reorganisation verschiedener Moleküle geben. Eine Korrelation mit den tatsächlichen Unterschieden der bestimmten Werte für k_L und d_{0L} aus der Langmuir-Gleichung und der erweiterten Gleichung 5.5 kann eventuell eine weitere Beschreibung für die Geschwindigkeit dieser Prozesse liefern.

Die Vereinfachung der Langmuir-Formel 5.1 durch Annahme einer konstanten Konzentration an der Oberfläche lässt die Korrelation der Messergebnisse nach Gleichung 5.2 zu und führt somit zu mit der Literatur vergleichbaren Werten für die reziproken Geschwindigkeitskonstanten. Auf Grund der sehr großen Abweichungen der in den bisherigen Literatur vorgestellten Ergebnissen wird vermutlich nur ein Vergleich der eigenen Ergebnisse untereinander zu einer belastbaren Aussage führen.

Hierzu werden im weiteren Verlauf die in Abbildung 5-5 dargestellten Templatmoleküle für die folgende Untersuchung der Kinetik des *Self Assemblies* eingesetzt. Diese drei ausgewählten Template ermöglichen einen direkten Vergleich der unterschiedlichen Kopfgruppen und deren Auswirkung auf den kinetischen Verlauf der Reaktion auf der Goldoberfläche. Die ermittelten Parameter der Gleichungen 5.3, 5.5 und 5.2 können unter diesem Gesichtspunkt miteinander verglichen und interpretiert werden. Hierzu wird die „Surface Plasmon Resonance“ (SPR) in der Kretschman-Anordnung, wie sie in Kapitel 7.5 beschrieben wird,

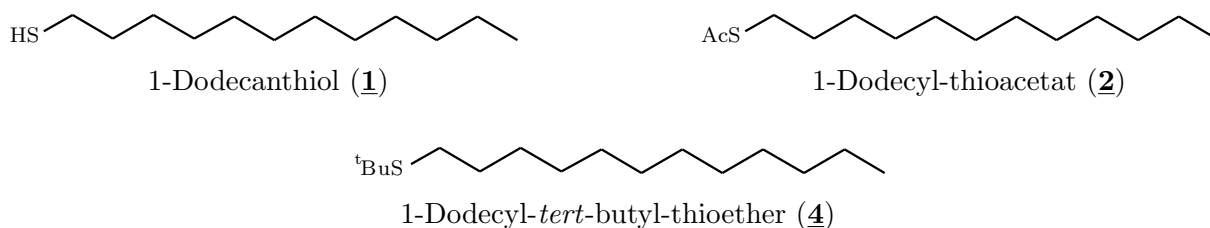


Abbildung 5-5: Übersicht - Moleküle für die SPR-Untersuchungen

eingesetzt. Für die Anregung eines Oberflächenplasmons ist ein Substrat mit einer bestimmten Schichtdicke von Gold oder Silber nötig. XANTECH BIOANALYTICS stellt speziell für SPR-Messungen „Sensordiscs“ mit einer definierten Goldschicht her. Hierbei handelt es sich um eine runde Glasscheibe mit einem Brechungsindex von $n_d = 1,519$ und einer Dicke von 1,0 mm mit einer definierten Goldschicht von ca. 44 nm Dicke. Diese Art Sensordisc wurde für alle in dieser Arbeit durchgeführten Kinetikexperimente verwendet. Die Auswertung und Verarbeitung der erhaltenen Daten wird in Kapitel 7.5.1 genauer beschrieben.

5.3.1 1-Dodecanthiol (**1**)

1-Dodecanthiol (**1**) wurde als 1 mM Lösung in Ethanol für die Kinetikversuche eingesetzt. Wie zuvor beschrieben, wurde das *Self Assembling* auf einer Sensordisc der Firma XANTECH BIOANALYTICS mit einer Durchflusszelle an einem Multiskop der Firma OPTREL durchgeführt. Die verwendete Methodik und das Vorgehen bei der Auswertung sind in dem Kapitel 7.5 erläutert. Es wurden die Schichtdicken aus den aufgenommenen Intensitätswerten ermittelt und drei typische Kurvenverläufe in Abbildung 5-6 aufgetragen.

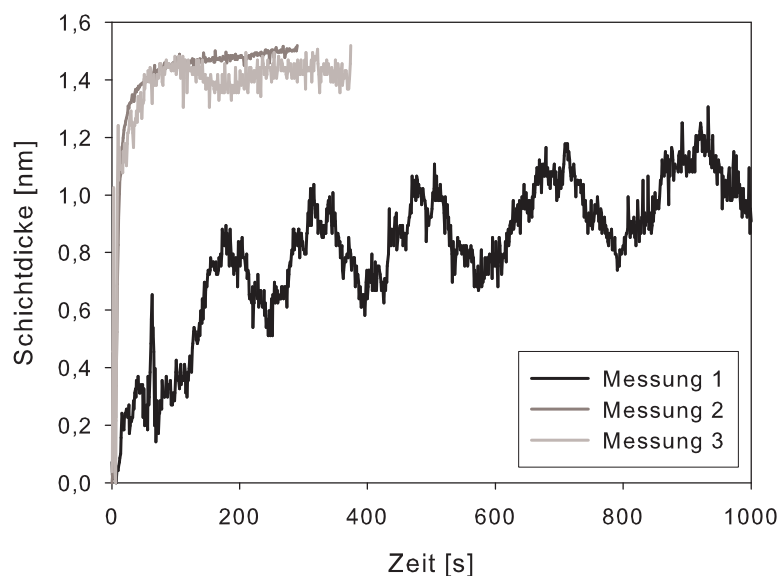


Abbildung 5-6: Kinetikverlauf des *Self Assemblies* von 1-Dodecanthiol (1mM in Ethanol)

Man erkennt, dass im Allgemeinen zu Beginn ein sehr schneller Anstieg der gemittelten Schichtdicke stattfindet, welcher bis zu einer bestimmten maximalen Schichtdicke voranschreitet. Dann tritt eine Sättigung ein, und es beginnt der Ausheilungsprozess, bei dem die gemittelte Schichtdicke nur noch langsam ansteigt oder minimal sinkt. Deutlich erkennbar sind Schwankungen unbekannter Herkunft in den Messwerten, wie sie typischerweise bei empfindlichen Messungen auftreten können. Besonders im Anfangsbereich (bis zu einer Minute) können starke Schwankungen auftreten, die bei der Probenaufgabe durch das Einspritzen der *Self Assembling* Lösung in die Messzelle entstehen. Hierdurch wird über die Strömung und den induzierten Konzentrationsgradienten der Brechungsindex der Lösung stark verändert. Aus diesen korrelierten Messdaten, wie sie in Abbildung 5-6 dargestellt sind, wurden die Regressionsparameter nach Gleichung 5.3 und der zuvor von mir eingeführten Gleichung 5.5 errechnet. Durchgeführt wurden diese Regressionen mit dem Programm SigmaPlot 2004 (Version 9.0). Die vollständigen Regressionsberichte sind auf der beigelegten CD im PDF-Format nachzulesen. Die daraus erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 5.1 und 5.2⁴ zusammengestellt. Der Parameter k ist ein Maß für die Steigung im Wachstumsbereich, ähnlich dem k_L aus der Langmuir-Gleichung. Auf Grund des erwähnten Einflusses der eingeführten Parameter Δ_R , v_R und s müssen die Abweichungen der Werte für d_0 und k mit denen aus der Langmuir-Gleichung 5.3 bewertet und interpretiert werden. Neu ist v_R als Parameter, der ein Maß für die Geschwindigkeit des Ausheilens der entstehenden Monoschicht darstellt. In den Abbildungen 5-7 und 5-8 sind die errechneten Regressionskurven über die Messwerte gelegt

⁴Formel 5.5: $y = d_0(1 - e^{-kt}) + \Delta_R \cdot [-\arctan(\frac{t}{v_R} + s)] + a$

Tabelle 5.1: Parameter der Regressionen für 1-Dodecanthiol nach Gleichung 5.3

Fit	d_{0L} [nm]	k_L [s $^{-\frac{1}{2}}$]
Messung 1	1,0632	0,0808
Messung 2	1,4722	0,0769
Messung 3	1,4173	0,0844
Literatur	-	0,106 +- 0,011 [64]

Tabelle 5.2: Parameter der Regressionen für 1-Dodecanthiol nach Gleichung 5.5

Fit	d_0 [nm]	k [s $^{-\frac{1}{2}}$]	Δ_R [nm]	v_R [s]	s	a [nm]
Messung 1	5,7958	0,0794	655,6420	0,8677	179,7586	1025,0596
Messung 2	5,1589	0,1043	1,9101	106,7012	2,5658E-015	-0,4402
Messung 3	4,3216	0,0973	1,6550	126,9921	2,1338E-014	-0,1587

dargestellt, um die Qualität der Regressionsparameter beurteilen zu können.

Bei einem genaueren Blick auf die ermittelten Parameter für k_L nach Gleichung 5.3 zeigt sich, dass alle Werte im Bereich der Literaturwerte liegen. Der Vergleich mit den Werten nach Gleichung 5.5 zeigt ebenfalls Werte im Bereich der Literaturangaben. Ein Blick auf die Kurvenverläufe der Messungen zeigt kaum eine Abnahme der Schichtdicke nach dem Durchlaufen des Maximums. Dies deutet auf eine geringe Neigung zum späteren Ausheilen der Schichten hin, welches auf eine geringe Alkylkettenlänge (C_{12}) und der relativ schnellen Kinetik auf Grund des direkten *Self Assemblies* der Thiol-Kopfgruppe zurückzuführen ist. Im Vergleich der Messungen untereinander zeigt sich der deutlich langsamere Verlauf und die großen Schwankungen von Messung 1. Die mittels Regression bestimmten Parameter nach Gleichung 5.5 zeigen im Kurvenverlauf der ermittelten Regressionskurven (siehe Abbildung 5-8) nach dem Durchlaufen des Maximums einen schwankenden Verlauf. Auf Grund der geringen Neigung zum zeitverzögerten Ausheilen lässt sich hier kein klarer Trend mehr erkennen, wodurch nur die Messschwankungen reproduziert werden. Dies zeigt sich ebenfalls bei Messung 1 im abweichenden Parameter v_R , welcher hier im Vergleich zu den beiden anderen Messungen deutlich niedriger ist und somit keinen klaren Trend widerspiegelt.

Zur Ermittlung der reziproken Geschwindigkeitskonstanten wurden die Messwerte aus der Abbildung 5-6 für die Regressionen nach Gleichung 5.2 auf den Bedeckungsgrad normiert und sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Aus diesen Messwerten wurden ebenfalls mit dem

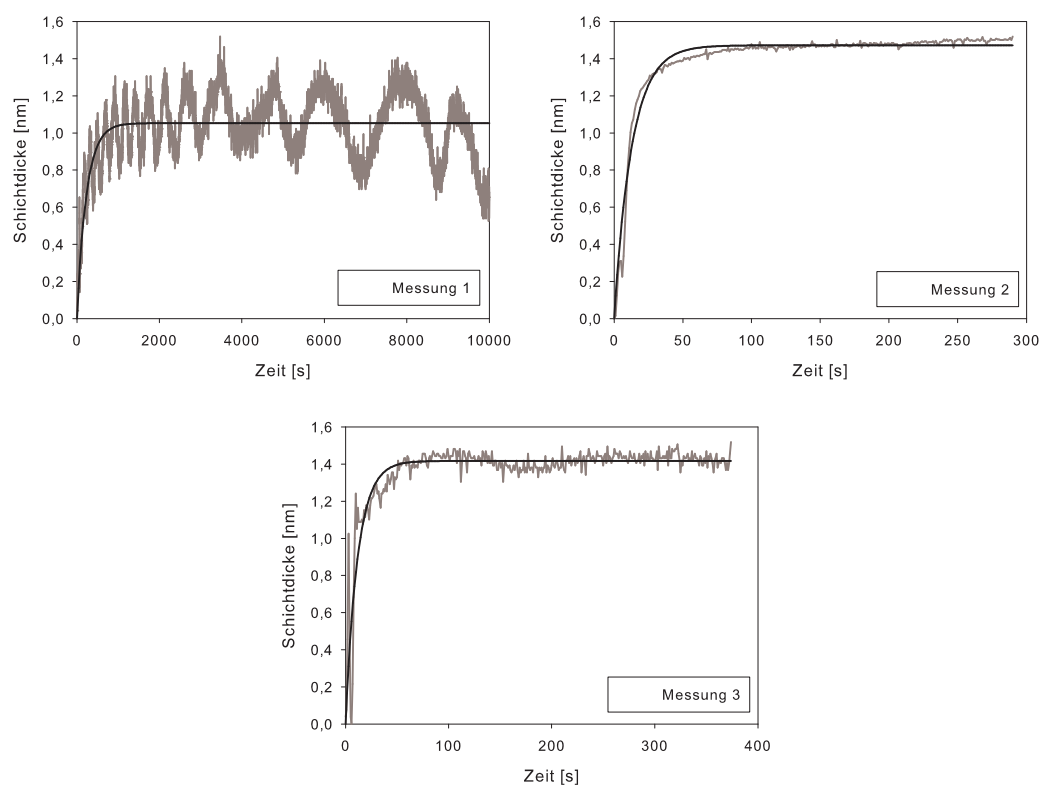


Abbildung 5-7: Regressionskurven von 1-Dodecanthiol nach Gleichung 5.3

Programm SigmaPlot 2004 (Version 9.0) die Regressionen nach Gleichung 5.2 berechnet und in Abbildung 5-10 und Tabelle 5.3 zusammengestellt.

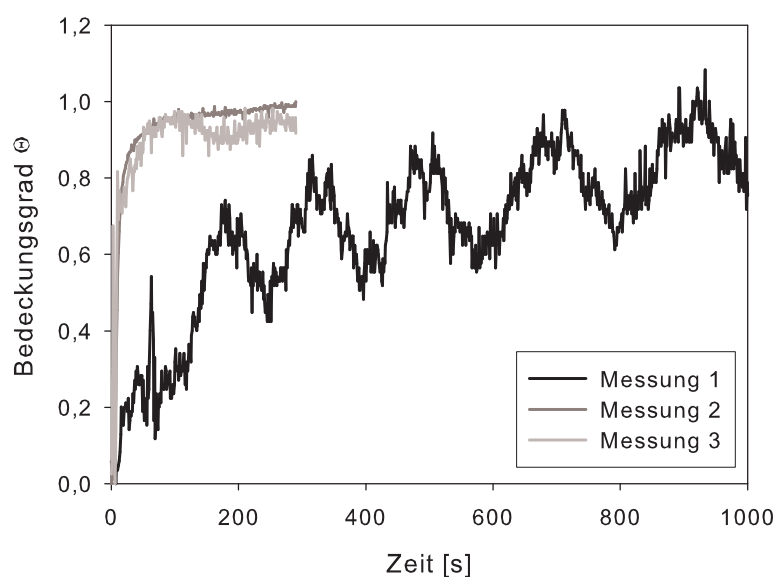


Abbildung 5-9: Messwerte von 1-Dodecanthiol auf den Bedeckungsgrad normiert

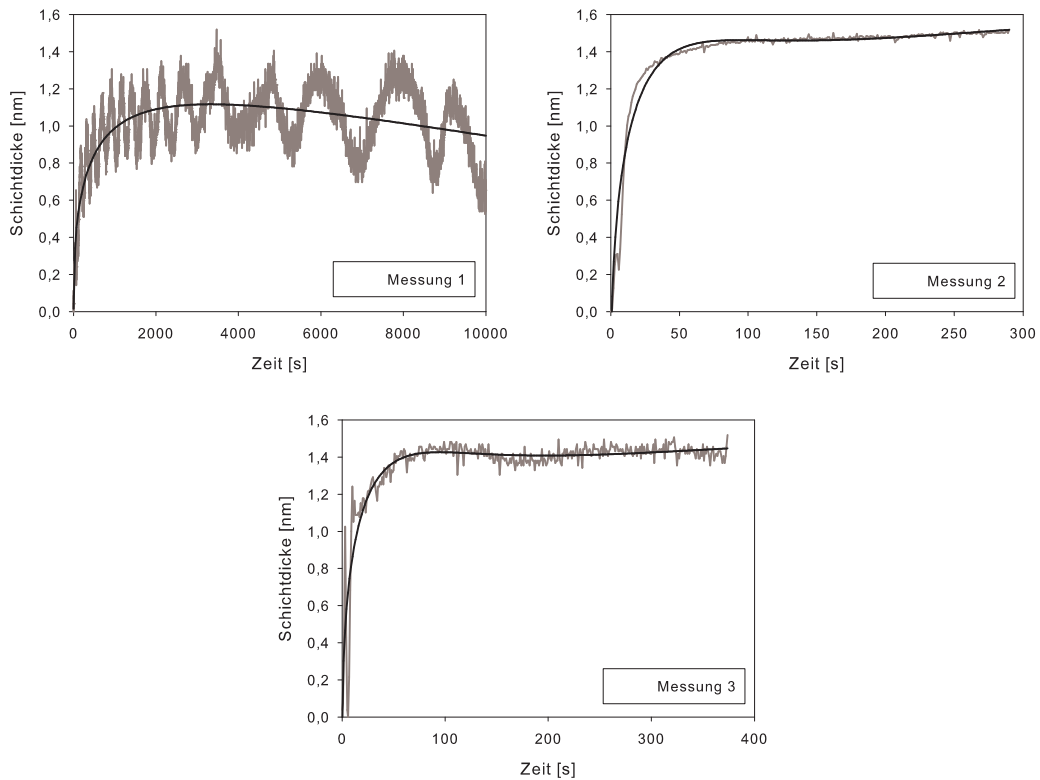


Abbildung 5-8: Regressionskurven von 1-Dodecanthiol nach Gleichung 5.5

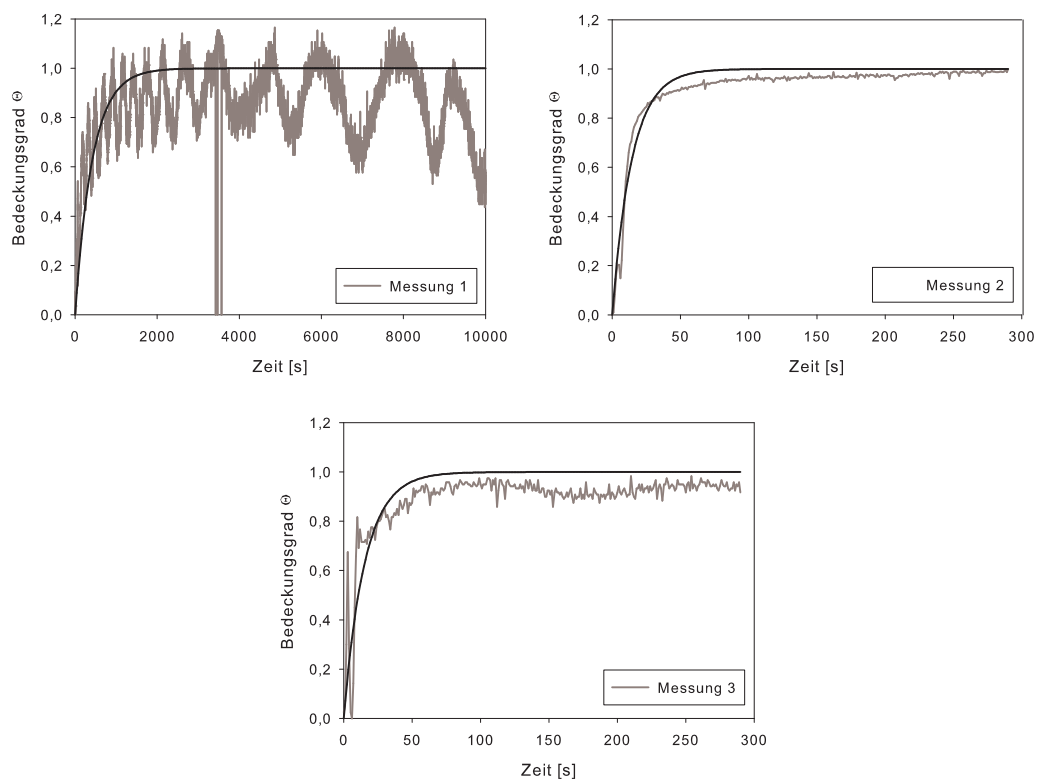


Abbildung 5-10: Regressionskurven von 1-Dodecanthiol nach Gleichung 5.2

Bei den Regressionen nach der vereinfachten Langmuir-Formel Gleichung 5.2 sieht man anhand der abgebildeten Regressionen zum Teil größere Abweichungen zu den Messwerten,

Tabelle 5.3: Parameter der Regressionen für 1-Dodecanthiol nach Gleichung 5.2

Fit	k_d [s ⁻¹]	1/ k_d [s]
Messung 1	0,0024	416,67
Messung 2	0,0694	14,41
Messung 3	0,065	15,38

als sie zuvor bei den Regressionen nach Gleichung 5.3 beobachtet wurden. Die Anfangsbereiche, in denen starkes Schichtwachstum stattfindet, werden allerdings sehr gut abgebildet. Zur Errechnung des Parameters k_d ist genau dieser Anfangsbereich besonders entscheidend, weshalb auch hier von einer guten Regressionsqualität ausgegangen werden kann. Die Ergebnisse für k_d sind für die Messungen 2 und 3 sehr nahe beieinander, jedoch ist das k_d aus Messung 1 deutlich geringer, woraus ein größerer Wert für die reziproke Geschwindigkeitskonstante resultiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich der kinetische Parameter k_L reproduzieren und mit der Literatur vergleichbare Werte ermitteln ließen. Nach dem vereinfachten Langmuir-Ansatz können ebenfalls Werte für $1/k_d$ ermittelt werden, die sich mit den von SCHWARTZ zusammengetragenen Werten vergleichen lassen. Somit ist diese Methode der Kinetikuntersuchungen prinzipiell geeignet, um die kinetischen Parameter des *Self Assemblings* zu bestimmen. Der Parameter v_R , nach Gleichung 5.5 bestimmt, ergab bei 1-Dodecanthiol keine einheitlichen Ergebnisse, weil hier die Ausheilungstendenz nach dem Erreichen der maximalen Schichtdicke nur wenig bis gar nicht ausgeprägt ist. Allerdings war der Einfluss der eingeführten Parameter auf die erhaltenen Werte für d_0 und k wie erwartet gering. Zur Beurteilung und Interpretation der erhaltenen Werte für die reziproke Geschwindigkeitskonstante ($1/k_d$) sollen diese mit den noch folgenden Ergebnissen verglichen werden, um systematische Faktoren und Fehler auszugleichen.

5.3.2 1-Dodecyl-thioacetat (**3**)

Das 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) ist im Vergleich zum 1-Dodecanthiol (**1**) mit einer Acetyl-Schutzgruppe ausgestattet, welche die Kinetik beeinflussen kann. Die SPR-Untersuchungen sind analog denen von 1-Dodecanthiol durchgeführt und ausgewertet worden. Grafisch sind die erhaltenen Messwerte in Abbildung 5-11 abgebildet worden und zeigen zu Beginn einen sehr steilen Anstieg der Schichtdicke innerhalb mehrerer Hundert Sekunden. Im Vergleich zu den

Messungen vom 1-Dodecanthiol (gezeigt in Abbildung 5-6) erkennt man hier einen deutlichen Abfall der Schichtdicke nach dem Durchlaufen eines Maximums. Obwohl die Kurven einen qualitativ ähnlichen Verlauf der Schichtdicke zeigen, wird das Maximum der Messung 5 deutlich früher erreicht. Eine gewisse Schwankung ist zu Beginn der Messung auf Grund des manuellen Einspritzens der *Self Assembling*-Lösung in die Messzelle und des darauf folgenden Startens der Messwertaufnahme möglich. Grob abgeschätzt gibt es hier eine Verschiebung von einigen Minuten, welches sich allerdings nicht allein durch das manuelle Auslösen der Messung erklären lässt. Zum Beispiel könnten eine Inhibitionsschicht auf der Goldoberfläche oder eine Luftblase in der Messzelle der Grund für eine so starke Verzögerung des Prozesses gewesen sein. Die Regressionsrechnungen für den Parameter k_L und k sollten diesbezüglich kritisch betrachtet werden. Eine Verschiebung kann aber von geringem Einfluss sein, solange die Steigung durch die Regression korrekt abgebildet werden kann. Die mittels SigmaPlot 2004 (Version 9.0) ermittelten Regressionskurven sind in Abbildung 5-12 abgebildet und weisen eine deutliche Diskrepanz nach dem Durchlaufen des Schichtdickenmaximums auf. Diese Gleichung kann die offenbar starke Ausheilungs- oder Reorganisationstendenz nicht darstellen, da das Adsorptionsmodell nach Langmuir lediglich das Wachstum berücksichtigt. Bei Messung 4 kann man auch eine deutliche Verschiebung der Regressionskurve hin zu größeren Zeiten erkennen, wobei allerdings die Steigung der Kurve reproduziert wurde. Die zugehörigen Regressionsparameter sind in Tabelle 5.4 aufgeführt und zeigen einen signifikanten Unterschied im Parameter k_L , welcher von der starken Verzögerung der Reaktion von Messung 4 im Vergleich zur Messung 5 herrührt.

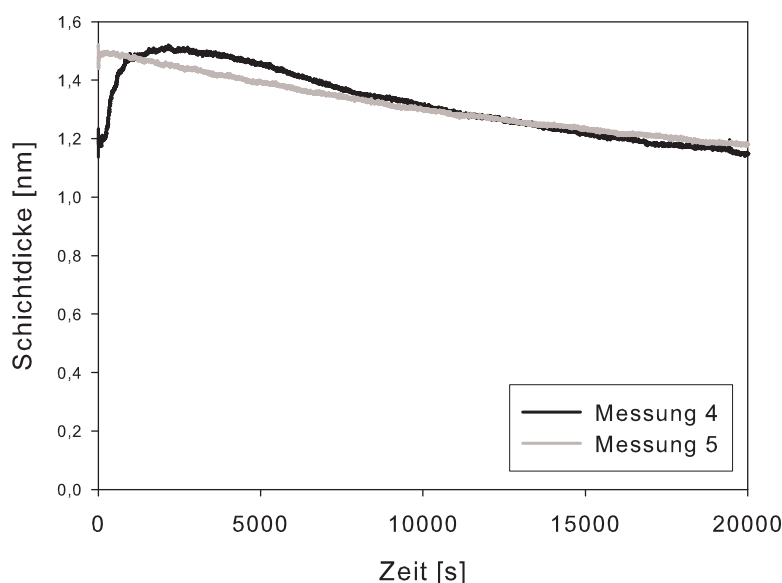


Abbildung 5-11: Messungen der Kinetik von 1-Dodecylthioacetat

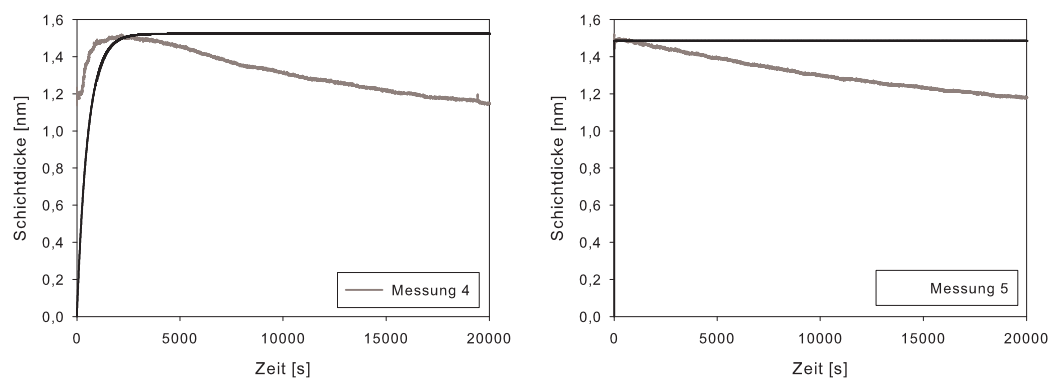


Abbildung 5-12: Regressionskurven für 1-Dodecyl-thioacetat nach Gleichung 5.3

Tabelle 5.4: Parameter der Regressionen für 1-Dodecyl-thioacetat nach Gleichung 5.3

Fit	d_{0L} [nm]	k_L [$s^{-\frac{1}{2}}$]
Messung 4	1,5236	0,0019
Messung 5	1,4857	31,3475

In Abbildung 5-13 sind die erhaltenen Regressionen für Messung 4 und 5 nach Gleichung 5.5 grafisch aufgetragen und die entsprechenden Regressionsparameter in Tabelle 5.5 aufgeführt. Hier erhält man Regressionskurven, die den Messungen sehr ähnlich sind, weshalb von einer guten Regressionsqualität ausgegangen werden kann. Die hohen Werte für den Parameter v_R , spiegeln deutlich die bereits erwähnte hohe Ausheilungs- oder Reorganisationstendenz im Vergleich zu der vom 1-Dodecanthiol wieder. Die eingeführten Regressionsparameter haben hier offenbar einen größeren Einfluss, der sich zumindest in Messung 5 bemerkbar macht. Zwar sind die Werte für d_{0L} und d_0 bei Messung 4 fast gleich, jedoch weichen die Werte bei Messung 5 deutlich voneinander ab. Über die Gründe kann hier auf Grund der sonstigen Abweichungen der Messkurvenverläufe von denen der Regressionskurven nur spekuliert werden. Mathematisch gesehen ist die Regression instabil und kann z.B. durch die Verzögerung des Messbegins (unvollständige Kurve) zu anderen Parametern führen. Vielleicht können die Ergebnisse zum 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (4) einen deutlicheren Trend aufzeigen.

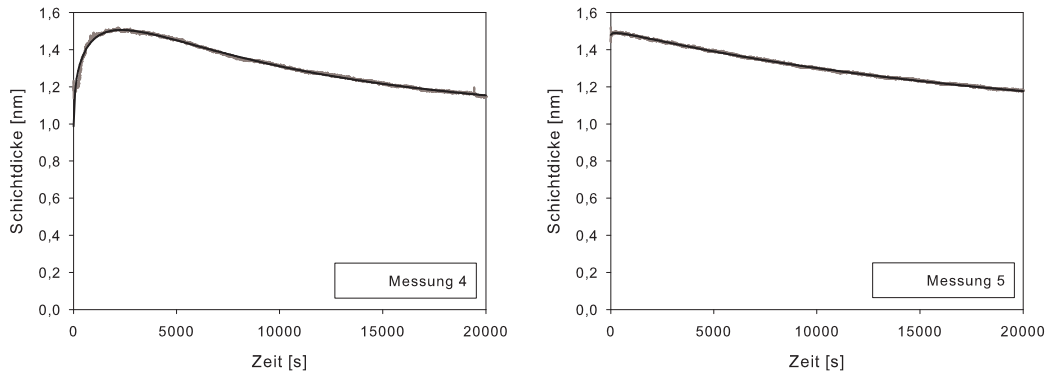


Abbildung 5-13: Regressionskurven von 1-Dodecyl-thioacetat nach Gleichung 5.5

Tabelle 5.5: Parameter der Regressionen für 1-Dodecyl-thioacetat nach Gleichung 5.5

Fit	d_0 [nm]	k [$s^{-\frac{1}{2}}$]	Δ_R [nm]	v_R [s]	s	a [nm]
Messung 4	1,6437	0,0150	1,5452	8374,1635	0,4250	1,6073
Messung 5	0,0409	0,0388	33,1157	650,1016	41,2660	52,6944

Zum Vergleich der reziproken Geschwindigkeitskonstanten wurden diese Messungen ebenfalls auf den Bedeckungsgrad normiert und eine Regression mittels Gleichung 5.2 durchgeführt. Die erhaltenen Regressionskurven sind in Abbildung 5-14 dargestellt und die dazugehörigen Parameter in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Um hier eine gute Regression erhalten zu können, wurden die Kurven lediglich bis zum Maximum aufgetragen und die Regression anhand dieses Datenausschnitts errechnet. Leider ließ sich für Messung 4 keine exakte Wiedergabe der Messwerte durch die Regression erzielen (siehe Abbildung 5-14). Der Wachstumsbereich wird durch die Regression zu schnell dargestellt (Parameter k_d in Tabelle 5.6), wodurch der tatsächliche Wert für k_d vermutlich deutlich kleiner ist. Hieraus würde dann ein größerer Wert für die reziproke Geschwindigkeitskonstante resultieren.

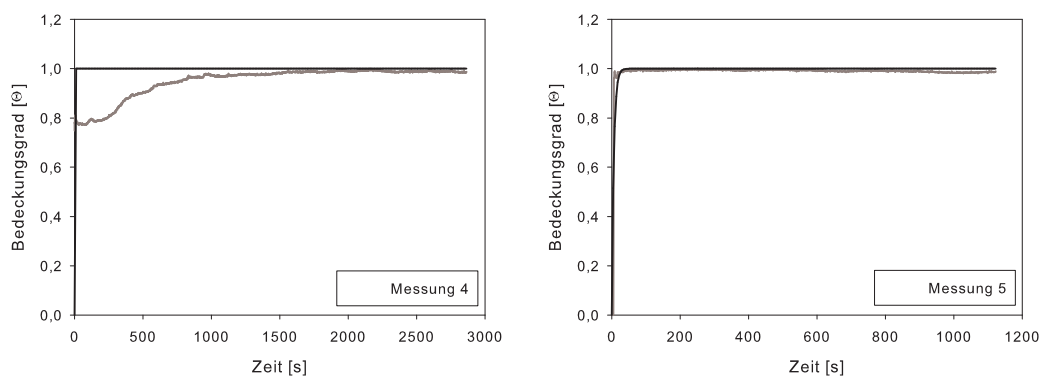


Abbildung 5-14: Regressionskurven von 1-Dodecyl-thioacetat nach Gleichung 5.2

Tabelle 5.6: Parameter der Regressionen für 1-Dodecyl-thioacetat nach Gleichung 5.2

Fit	k_d [s^{-1}]	$1/k_d$ [s]
Messung 4	0,837	1,19
Messung 5	0,1655	6,04

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich die Kinetik für 1-Dodecyl-thioacetat mit der erweiterten Gleichung 5.5 auf Grund der starken Ausheilungs- bzw. Reorganisationstendenz nach dem Erreichen der maximalen Schichtdicke besser als mit der Langmuir Gleichung (Gleichung 5.3 bzw. 5.2) beschreiben lässt. Diese Ausheilungs- oder Reorganisationsneigung lässt sich auf Grund von nur zwei Messungen bisher nur tendenziell mit dem Parameter v_R beschreiben. Für weitere Aussagen und eine Bestätigung der bisherigen Ergebnisse werden weitere Messungen benötigt, um eine statistische Auswertung durchführen zu können. Die zu beobachtende Verringerung der Schichtdicke nach dem Durchlaufen des Maximums wurde beim 1-Dodecanthiol nicht beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Anwesenheit der Acetyl-Schutzgruppe diese Veränderung der Kinetik hervorruft. Man kann vermuten, dass zuerst eine Physisorption des intakten 1-Dodecyl-thioacetats an der Oberfläche stattfindet, bevor die Acetyl-Schutzgruppe abgespalten wird. Diese Abspaltung der Schutzgruppe kann dann der Grund für die Verringerung der Schichtdicke im weiteren Reaktionsverlauf sein. Betrachtet man den Betrag der Schichtdickenabnahme nach dem Durchlaufen des Maximums in Abbildung 5-11 von Messung 4 und 5, so ist diese vergleichbar mit der grob abgeschätzten Moleküllänge des Acetats⁵ von 0,3 nm.

⁵relativer Bindungsradius (C) = 77 pm [73] → Moleküllänge von Acetat (2 x C-C-Bindung) = 308 pm

5.3.3 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (4)

Der 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (4) ist wie das 1-Dodecylthioacetat (3) mit einer Schutzgruppe ausgestattet. Hierbei handelt es sich allerdings um eine *tert*-Butyl-Schutzgruppe, die im direkten *Self Assembling* bisher nur in dieser Arbeit Anwendung fand. Die Messungen wurden analog den vorherigen Untersuchungen für die anderen beiden Alkylthiole durchgeführt.

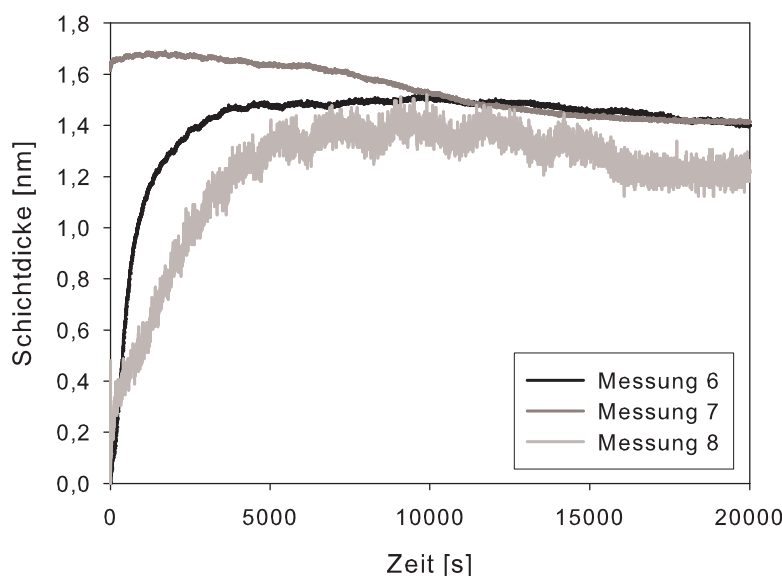


Abbildung 5-15: Messungen der Kinetik von 1-Dodecyl-thioether

In der Grafik 5-15 sind die erhaltenen Messkurven aufgetragen. Prinzipiell zeigen sie einen ähnlichen Verlauf, wobei Messung 7 deutlich schneller als die anderen Beiden beginnt. In der Abbildung 5-16 sind die erhaltenen Regressionskurven (SigmaPlot 2004 - Version 9.0) aufgetragen und die entsprechenden Parameter in Tabelle 5.7 zusammengestellt. Die Messkurven sind bei diesen Regressionen nach Gleichung 5.3 nur bis zum Erreichen des Maximums berücksichtigt worden, um eine annehmbare Regressionsqualität (R größer 0,95) erhalten zu können. Der von Sigma Plot berechnete Parameter R kann einen Wert zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 0 keine und 1 eine exakte Übereinstimmung mit der Messkurve bedeutet. Der Start der Messung 7 ist hier nicht vollständig erfasst worden, weshalb auch die erhaltenen Parameter aus den Regressionen nach Gleichung 5.3 für diese Messung stark abweichen. Auf Grund des fehlenden Startbereichs ließen sich keine verlässlichen Regressionen für den Parameter k_L durchführen. Im weiteren Verlauf werden deshalb die erhaltenen Ergebnisse auf Basis von Messung 6 und 8 diskutiert.

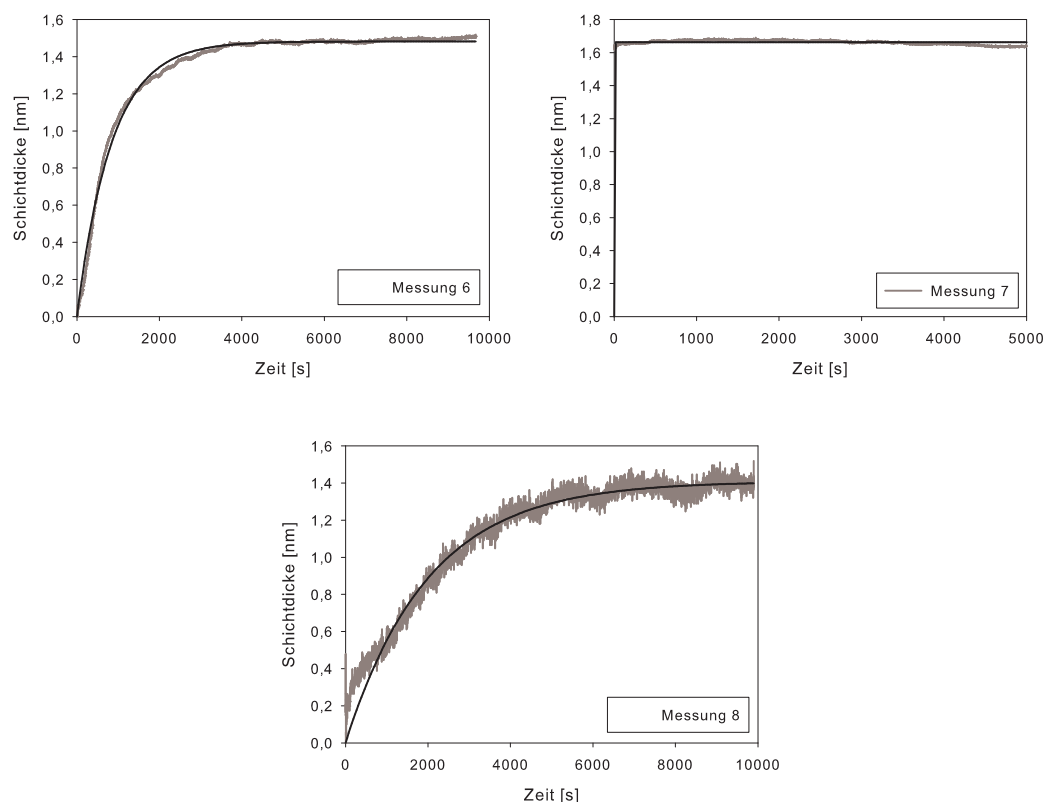


Abbildung 5-16: Regressionskurven von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether nach Gleichung 5.3

Tabelle 5.7: Regressionsparameter für 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether nach Gleichung 5.3

Fit	d_{0L} [nm]	k_L [$s^{-\frac{1}{2}}$]
Messung 6	1,4821	0,0012
Messung 7	1,6622	4,5490
Messung 8	1,4095	0,0005

Die durchgeführten Regressionen nach Gleichung 5.5 sind in Abbildung 5-17 grafisch dargestellt und die erhaltenen Regressionsparameter in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Man erkennt wiederum deutlich die gute Übereinstimmung der Messkurven mit den Regressionskurven und an der abfallenden Schichtdicke nach dem Durchlaufen des Maximums die gegenüber dem 1-Dodecyl-thioacetats nicht ganz so stark ausgeprägte Ausheilungs- bzw. Reorganisationstendenz. Die Werte für k_L fallen nach Gleichung 5.3 sehr niedrig aus, wohingegen nach Gleichung 5.5 die Ergebnisse einheitlicher und im Rahmen der Werte für 1-Dodecanthiol liegen. Der Reorganisationsparameter v_R bleibt wieder erwarten deutlich hinter dem von 1-Dodecyl-thioacetat zurück und liegt sogar noch signifikant unterhalb der Ergebnisse für 1-Dodecanthiol. Hier ist eine deutliche Erhöhung der Werte für d_{0L} und k_L bei der Regression mit der erweiterten

Formel 5.5 zu verzeichnen. Offenbar ist hier ein deutlicher Einfluss auf diese Parameter durch die Erweiterung der Langmuir-Formel gegeben, vermutlich weil der arctan durch die lange Reaktionszeit breit gestreckt wurde.

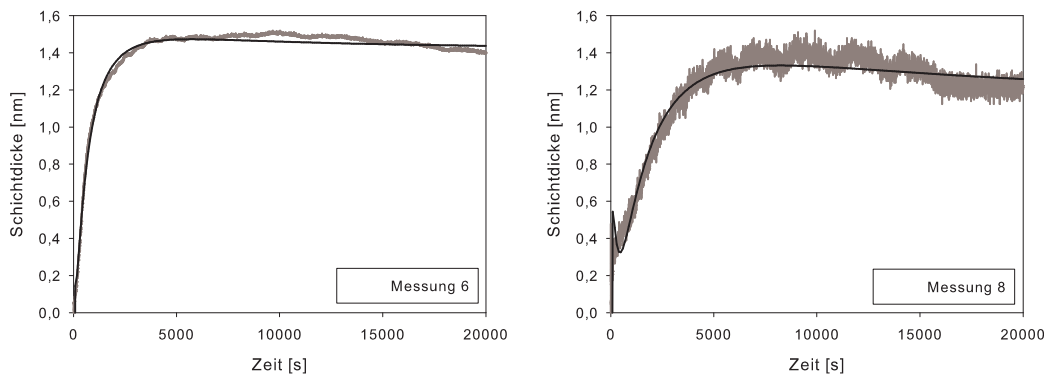


Abbildung 5-17: Regressionskurven von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether nach Gleichung 5.5

Tabelle 5.8: Regressionsparameter für 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether nach Gleichung 5.5

Fit	d_0 [nm]	k [s $^{-\frac{1}{2}}$]	Δ_R [nm]	v_R [s]	s	a [nm]
Messung 6	8,8633	0,0727	1296,1791	0,4505	207,6723	2028,5790
Messung 8	15,5097	0,0498	2645,0056	1,2704	219,6660	4140,3615

Normiert man nun die Ergebnisse auf den Bedeckungsgrad (für alle drei Messungen gezeigt in Abbildung 5-18) und betrachtet die erhaltenen Regressionen in Abbildung 5-19 und die dazugehörigen Parameter in Tabelle 5.9, so erkennt man hier die deutlich höheren Werte für die reziproke Geschwindigkeitskonstante als beim 1-Dodecanthiol oder 1-Dodecyl-thioacetat. Dies zeigt eine deutlich langsamere Reaktion für den 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether im Wachstum und könnte auch der Grund sein, warum die Ausheilung oder Reorganisation trotz langer Reaktionszeit offenbar noch nicht abgeschlossen ist (siehe niedrige Werte für v_R). Eine Verringerung der Schichtdicke nach dem Durchlaufen des Maximums findet auch hier statt, jedoch um einen deutlich geringeren Betrag als es beim 1-Dodecyl-thioacetat zu beobachten war. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier gegenüber dem 1-Dodecanthiol deutlich verringert, was, wie zuvor bereits vermutet, an der sterisch gehinderten und dadurch verlangsamten initialen Physisorption des intakten 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioethers liegt: Bei einem Blick auf die vergangene Reaktionszeit bis zum Erreichen des Maximums (Beim 1-Dodecanthiol ca. 50 s und beim 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether ca. 3500 s) wird klar, dass schon der erste Reaktionsschritt für die Verlangsamung der gesamten Kinetik verantwortlich ist. Somit konnte innerhalb

der vorgegebenen Messzeit die Ausheilung bzw. Reorganisation nicht mehr vollständig abgebildet werden.

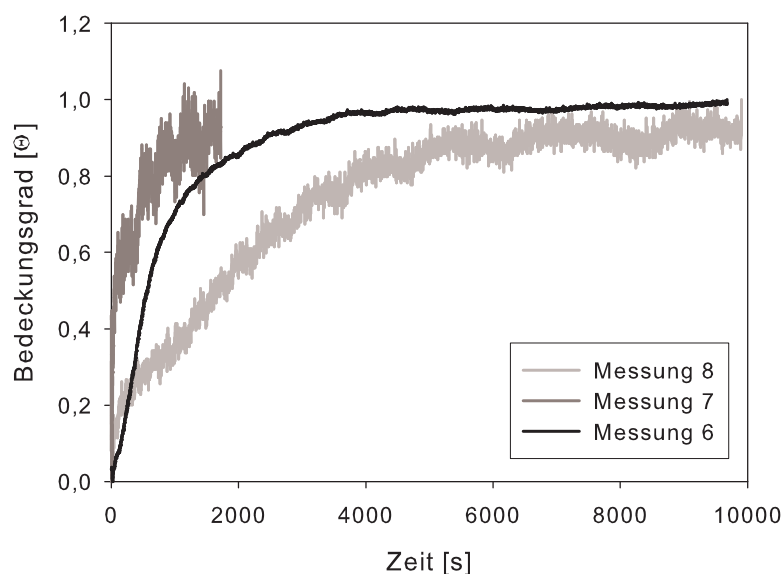


Abbildung 5-18: Messungen von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether auf den Bedeckungsgrad normiert

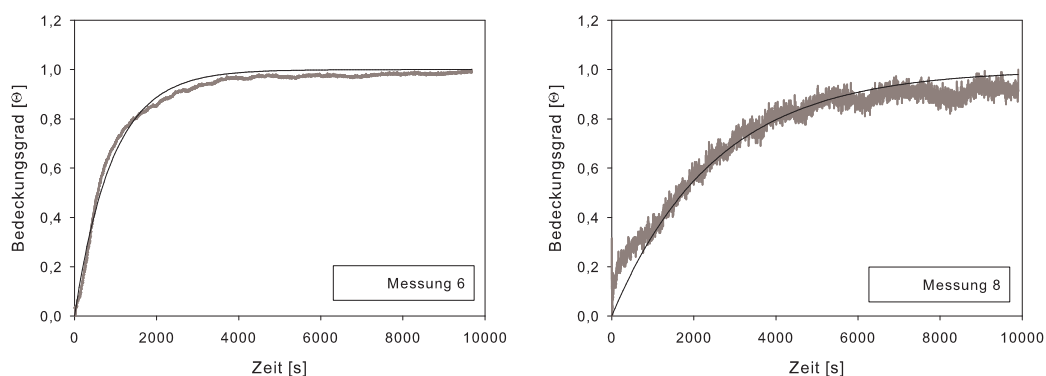


Abbildung 5-19: Regressionskurven von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether nach Gleichung 5.2

Tabelle 5.9: Regressionsparameter für 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether nach Gleichung 5.2

Fit	k_d [s ⁻¹]	$1/k_d$ [s]
Messung 6	0,0011	909,09
Messung 8	0,0004	2500

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktion vom 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether schon im ersten Physisorptionsschritt des intakten Moleküls stark verlangsamt ist. Der sich

abzeichnende Abfall der Schichtdicke nach dem Durchlaufen des Maximums deutet auch hier die nachträgliche Abspaltung der Schutzgruppe an, was hier jedoch auf Grund der stark verlängerten Reaktionszeit nicht mehr vollständig erfasst wurde. Diese Verlangsamung ist zum einen anhand des deutlich späteren Durchlaufens des Maximums der Messkurve als beim 1-Dodecanthiol und der sehr niedrigen Werte für den Reorganisationsparameter v_R nach Gleichung 5.5 zu sehen. Schon in Kapitel 4.6 wurde anhand der ersten Ergebnisse zum 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (siehe Kapitel 4.5) vermutet, dass die *tert*-Butylgruppe erst im späteren Verlauf abgespalten wird, was durch die hier gewonnenen Erkenntnisse unterstützt wird.

5.4 Ergebnisse

Die erhaltenen Regressionsparameter sind in Tabelle 5.10 gegenübergestellt.

Tabelle 5.10: Parameter der in Kapitel 5 durchgeführten Regressionen

	k oder k_{dL}	v_R [s]	$1/k_d$ [s]
Gl. 5.3			
1-Dodecanthiol - Messung 1	0,0808 s^{-1/2}	-	-
Messung 2	0,0769 s^{-1/2}	-	-
Messung 3	0,0844 s^{-1/2}	-	-
Literatur	0,106 +- 0,011 s ^{-1/2} [64]		
1-Dodecylthioacetat - Messung 4	0,0019 s^{-1/2}	-	-
Messung 5	31,3475 s^{-1/2}	-	-
1-Dodecyl- <i>tert</i> -butyl-thioether - Messung 6	0,0012 s^{-1/2}	-	-
Messung 8	0,0005 s^{-1/2}	-	-
Gl. 5.5			
1-Dodecanthiol - Messung 1	0,0794 s^{-1/2}	0,8677	-
Messung 2	0,1043 s^{-1/2}	106,7012	-
Messung 3	0,0973 s^{-1/2}	126,9921	-
1-Dodecylthioacetat - Messung 4	0,0150 s^{-1/2}	8374,1635	-
Messung 5	0,0388 s^{-1/2}	650,1016	-
1-Dodecyl- <i>tert</i> -butyl-thioether - Messung 6	0,0727 s^{-1/2}	0,4505	-
Messung 8	0,0498 s^{-1/2}	1,2704	-
Gl. 5.2			
1-Dodecanthiol - Messung 1	0,0024 s⁻¹	-	416,67
Messung 2	0,0694 s⁻¹	-	14,41
Messung 3	0,065 s⁻¹	-	15,38
1-Dodecylthioacetat - Messung 4	0,837 s⁻¹	-	1,19
Messung 5	0,1655 s⁻¹	-	6,04
1-Dodecyl- <i>tert</i> -butyl-thioether - Messung 6	0,0011 s⁻¹	-	909,09
Messung 8	0,0004 s⁻¹	-	2500

1-Dodecanthiol (**1**) diene als literaturbekanntes Vergleichstemplat und die errechneten Geschwindigkeitskonstanten k_L nach Langmuir (Gleichung 5.3) stehen im Einklang mit der Literatur. Durch die eingeführte Erweiterung der Langmuir-Gleichung, um die Ausheilungs-

bzw. Reorganisationstendenz von oberflächenaktiven Molekülen während des *Self Assemblies* erfassen zu können, weichen die Werte für die Geschwindigkeitskonste k wie erwartet ebenfalls nicht signifikant von den Literaturwerten ab. Der neu eingeführte Parameter v_R , der ein Maß für die Reorganisationstendenz ist, wurde hier erstmalig berechnet und zeigt für das 1-Dodecanthiol überwiegend einheitliche Werte, wobei die Abweichung von Messung 1 nicht nur anhand der Parameter sondern auch deutlich an den aufgetragenen Messwerten zu erkennen war. Die von Daniel K. Schwartz als intuitiver Vergleichswert eingeführte reziproke Geschwindigkeitskonstante ($1/k_d$) wurde mittels der vereinfachten Langmuir-Gleichung 5.2 erhalten. Innerhalb der Messreihen für 1-Dodecanthiol (**1**) sind die Werte einheitlich, bis auf die Abweichung bei Messung 1, die auch hier deutlich zu erkennen ist. Anhand der überwiegend einheitlichen und mit den Literaturwerten übereinstimmenden Ergebnissen aus den Untersuchungen des 1-Dodecanthiols konnte gezeigt werden, dass die verwendete SPR-Methode mit den durchgeführten Regressionsmethoden mittels SigmaPlot 2004 (Version 9.0) geeignet ist, um den Kinetikverlauf des *Self Assemblies* auf Gold zu verfolgen.

Zum Vergleich sind nach derselben Methodik Untersuchungen am 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) und 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) durchgeführt und deren Ergebnisse mit denen des 1-Dodecanthiols verglichen worden. Das Schichtdickenmaximum wird bei den verschiedenen Molekülen zu deutlich unterschiedlichen Zeiten erreicht. Die Oberflächenaktivität und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ist für das 1-Dodecanthiol (**1**) am schnellsten und wird vom 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) gefolgt und der 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) schließt diese Reihe als langsamster Vertreter ab. An dem signifikanten Abfall der Schichtdicke nach dem Durchlaufen des Maximums für 1-Dodecylthioacetat (**3**) und 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) erkennt man deutlich die Reorganisationstendenz, die beim 1-Dodecanthiol (**1**) nicht ausgeprägt ist. Diese Tendenz konnte beim 1-Dodecylthioacetat (**3**) mittels des Parameters v_R aus der erweiterten Langmuir-Formel ($y = d_0 (1 - e^{-kt}) + \Delta_R \cdot [-\arctan(\frac{t}{v_R} + s)] + a$ [Gleichung 5.5]) durch deutlich höhere Werte als für 1-Dodecanthiol bestätigt werden. Durch die sehr viel langsamere Reaktion für den 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) war die Reaktion am Ende der Messzeit noch nicht beendet, weshalb die Reorganisationsphase nicht vollständig erfasst werden konnte. Anhand der Messkurven ist diese Reorganisationstendenz zwar deutlich zu erkennen, konnte aber anhand der erhaltenen Parameter v_R hier nicht nachgewiesen werden. Der nachgelagerte deutliche Abfall der Schichtdicke, welcher beim 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) im Bereich der Länge der Acetylgruppe liegt, legt die Vermutung nahe, dass die Schutzgruppe erst nach der Physisorption des intakten Moleküls im ersten Reaktionsschritt abgespalten

wird. Dies deutete sich beim 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (4) ebenfalls an, ließ sich aber auf Grund der unvollständigen Messungen nur vermuten.

Auf Grund der bisher nur wenigen durchgeführten Messungen zur Kinetik kann man bei diesen Ergebnissen bisher nur von Tendenzen sprechen, welche durch weitere Experimente bestätigt werden müssen. Hierzu ist im Besonderen ein eindeutiger und vergleichbarer Startzeitpunkt der einzelnen Messungen zu definieren und zu gewährleisten. Dies könnte durch eine Vorlaufphase mit reinem Lösungsmittel und anschließendem Eingeben der *Self Assembling* Lösung während der Messwertaufnahme erreicht werden. Die resultierende Schwankung des Signals auf Grund des Einspritzens der Lösung kann als Startzeitpunkt definiert werden. Weiterhin kann die Entwicklung einer Analytikmethode der Sensordiscs nach Abschluss der Kinetikmessungen Aufschluss über die Güte der vorliegenden Einzelmessungen geben. Mit Hilfe der Schichtdicke oder des Bedeckungsgrades könnten Ausreißer, die auf Fehler bei der Reaktionsführung oder der Goldoberfläche zurückzuführen sind, größtenteils erkannt und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Zudem kann durch eine größere Datenvielfalt ein Vergleich des Parameters v_R aus Gleichung 5.5 mit verschiedenen Molekülen und die darauf aufbauende Korrelation mit der Reorganisationstendenz dieser erfolgen.

6. Zusammenfassung

Self Assembled Monolayer können aus Molekülen mit verschiedenen Strukturen und unterschiedlich geschützten Kopfgruppen hergestellt werden. Als Goldsubstrat kommt das *template-stripped Gold* (TSG) in Frage, welches in der Literatur bekannt ist, jedoch aufwändig in der Herstellung und Verwendung ist. Gold ArrandeeTM Substrate⁶ werden durch sputtern hergestellt und weisen sehr hohe Rauigkeiten von ca. $1,24\text{ nm}^7$ auf. Diese können durch sechsfaches *flame annealing* zu einer Au(111)-Schicht mit einer geringen Rauigkeit von $0,07 - 0,38\text{ nm}^7$ umgewandelt werden. Die so behandelten Gold ArrandeeTM Substrate konnten erfolgreich im *Self Assembling* von literaturbekannten Molekülen, wie 1-Dodecanthiol und 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol, eingesetzt werden. Es konnten hochgeordnete Monoschichten erhalten werden, die mittels Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie, GIR-FTIR und STM charakterisiert wurden.

Weiterhin konnten 1-Dodecyl-thioacetat (**3**), 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) und Ferrocen-1,1'-dithiol (**5**) erfolgreich für das *Self Assembling* aus Lösung eingesetzt werden. Die Charakterisierung der Monoschichten erfolgte wiederum mittels Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie, GIR-FTIR und STM. Auf den STM-Bildern kann man deutlich die in der Literatur beschriebenen „Ätzlöcher“ beim 1-Dodecanthiol (**1**) erkennen. Der Vergleich der aus den GIR-FTIR-Messungen erhaltenen Schwingungen mit denen aus der Literatur bekannten für Alkyl-CH₂ und -CH₃ aus kristallinen Phasen zeigten die hohe Ordnung der Monoschichten. Prinzipiell war für alle drei geschützten Moleküle ein direktes *Self Assembling* möglich. Die Reaktion dieser geschützten Moleküle verlief wie erwartet langsamer und es konnten im Vergleich zum 1-Dodecanthiol (**1**) nicht immer hochgeordnete Monoschichten innerhalb vergleichbarer Reaktionszeiten erzielt werden. Die Ausheilungs- bzw. Reorganisationseffekte, welche durch die Schutzgruppen vermutlich stark beeinflusst werden, sind hier wesentlich stärker ausgeprägt. Das Ferrocen-1,1'-dithiol (**5**) zeigte beim *Self Assembling* wie das 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (**2**) inselartiges Wachstum, welches bevorzugt an Fehlstellen oder Goldstufen des Substrates erfolgt. π - π -Wechselwirkungen spielen hierbei offenbar eine große Rolle, wobei sich die π -Systeme zueinander so anordnen, dass sie miteinander wechselwirken können und dadurch das inselartige Wachstum begünstigen.

Die Kinetik von 1-Dodecanthiol (**1**), 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) und 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) wurde untersucht. Die Monoschichtbildung ist mittels SPR in der Kretschman-

⁶ von Dr. Dirk Schröer, Werther

⁷ ermittelt mit STM

Anordnung während des *Self Assemblings* verfolgt worden. Die Kinetik von 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) und 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) zeigte deutliche Reorganisationseffekte im Vergleich zum 1-Dodecanthiol (**1**). Wenn auch die geringe Anzahl an Messungen nur erste Tendenzen aufzeigen kann, so ist doch deutlich zu erkennen, dass die Kinetik bei den Molekülen mit Schutzgruppe langsamer verlaufen ist. Nach dem Erreichen einer maximalen Schichtdicke sank diese wiederum leicht ab und näherte sich einem Gleichgewichtswert, was auf die Physisorption des intakten Moleküls im ersten Schritt und die Abpaltung der Schutzgruppe in einem zweiten Schritt hindeutet. Unterstützt wird dies durch den Betrag der Schichtdickenabnahme beim 1-Dodecyl-thioacetat (**3**), der der grob abgeschätzten Länge der Schutzgruppe entsprach. Zur Quantifizierung dieser Reorganisationseffekte wurde die Langmuir-Gleichung zu folgender Formel erweitert:

$$y = d_0 (1 - e^{-kt}) + \Delta_R \cdot \left[-\arctan \left(\frac{t}{v_R} + s \right) \right] + a$$

Mittels dieser Gleichung sind die Parameter aus den Messdaten errechnet und interpretiert worden. Das v_R stellt hierbei einen Reorganisationsparameter dar: umso größer der Wert ist, umso schneller verläuft die Ausheilung bzw. Reorganisation. Für das 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) sind wie erwartet deutlich höhere Zahlenwerte beobachtet worden, wobei der Einfluss auf die ursprünglichen Parameter d_0 und k aus der Langmuir-Gleichung bisher noch nicht genau geklärt ist. Durch den Vergleich des Verlaufs der Kinetik von Molekülen mit verschiedenen Schutzgruppen (1-Dodecyl mit -SH, -SAc und -*tert*-Butyl) ist der Einfluss dieser Kopfgruppen untersucht worden. Die Monoschichtbildung war beim 1-Dodecanthiol (**1**) am schnellsten und beim 1-Dodecyl-thioacetat (**3**) deutlich langsamer. Beim 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether (**4**) war die Reaktion derart verlangsamt, dass die Reorganisationseffekte während der Versuchsdauer nicht vollständig beobachtet werden konnten. Für zukünftige Experimente kann die Quantifizierung mittels des eingeführten Parameters v_R eine Korrelation der Reorganisationsneigung verschiedener Moleküle ermöglichen. Ein Vergleich verschiedener Strukturmerkmale, wie z.B. unterschiedliche Längen der Alkylkette oder weitere Schutzgruppen, kann weitergehende Erkenntnisse über die Kinetik solcher *Self Assembling*-Reaktionen liefern.

7. Charakterisierung von organischen Monoschichten

Die Charakterisierung einer Monoschicht erfordert besondere Untersuchungsmethoden. Problematisch ist hierbei die geringe Schichtdicke von meist nur wenigen Nanometern. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist in diesem Fall bei vielen spektroskopischen Methoden zumeist viel zu klein und bedarf besonderer Messanordnungen, um sie anwendbar zu machen. Man kann die Charakterisierungsmethoden in zwei Kategorien einteilen: Zum einen mittelnde Methoden, deren Auflösung nur einen Durchschnitt über eine größere Fläche der Schicht abbilden kann, und zum anderen Methoden mit der Möglichkeit atomarer Auflösung, die die einzelnen Moleküle der Schicht erfassen und im Idealfall auch abbilden können. Als mittelnde Methoden wurden Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie, „Raster Elektronen Mikroskopie“ (REM), bei ausgewählten Proben „X-ray photon spectroscopy“ (XPS) und nach Möglichkeit GIR-FTIR Messungen durchgeführt. Als Methoden mit möglicher atomarer Auflösung wurden „scanning tunneling microscopy“ (STM) und „atomic force microscopy“ (AFM) Untersuchungen am Institut für Festkörperphysik in der Abteilung Oberflächen an der Leibniz Universität Hannover von Dipl.-Phys. Gernot Gardinowski und Dipl.-Phys. Jędrzej Schmeidel durchgeführt. Die XPS-Untersuchungen wurden ebenfalls dort durchgeführt.

7.1 Kontaktwinkel (CA)

Mittels Kontaktwinkelmessungen kann die Benetzbarkeit einer Oberfläche bestimmt werden. Bei Verwendung von Wasser erhält man somit ein Maß für deren Hydrophilie. Durch vergleichende Messungen z.B. einer Goldoberfläche vor und nach dem *Self Assembling* kann ein Hinweis auf die Veränderung der Oberfläche erhalten werden. Hierzu wird bei der „tilted plate“ Methode die Oberfläche zu 45° geneigt und ein Wassertropfen auf die Oberfläche aufgebracht. Dabei entsteht eine typische Tropfenform, die in Abbildung 7-1 gezeigt ist, und deren Kontaktwinkel als α (fortschreitender Kontaktwinkel) und β (rückschreitender Kontaktwinkel) an den markierten Hilfslinien im Bezug zur Oberfläche gemessen wird. Es wird somit durch den gleichen Tropfen ein sich vergrößernder und ein sich verkleinernder Tropfen simuliert. Die Differenz aus dem fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkel wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet und stellt ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche dar. Umso größer die Hysterese ist, umso rauher ist die Oberfläche.

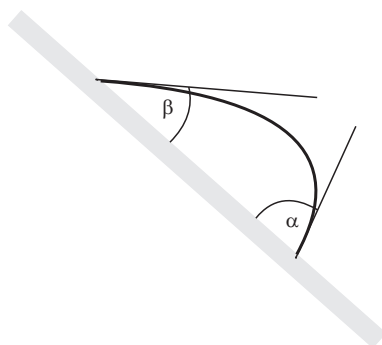


Abbildung 7-1: Kontaktwinkelmessung in der „tilted plate“ Anordnung

Die Messungen in dieser Arbeit wurden an einem selbst konstruierten Gerät durchgeführt. Der Probekörper war zu 45° geneigt und von einer Kammer umgeben, um den Wasserpartialdruck in der Kammer zu erhöhen, damit der aufgebrachte Wassertropfen im Gleichgewicht gehalten wird. Auf Grund starker Schwankungen bei den Messungen wurden zur Bildung eines Durchschnittswertes je Substrat 5 Messungen vorgenommen. Als Medium wurde destilliertes Wasser, welches mit einer Millipore Anlage filtriert wurde, verwendet.

7.2 Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie [59] wird die Veränderung der Polarisierung des Lichts durch Reflektion oder Transmission an der Probe bestimmt [74]. Hierüber kann durch die Wahl einer geeigneten Messanordnung die Schichtdicke von organischen Filmen an Metalloberflächen, die Oberflächenbedeckung von Monoschichten mit einer Auflösung von bis zu $\frac{1}{100}$ einer Monolage oder die Orientierung von Molekülen in einer Monoschicht bestimmt werden [75]. Die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts beträgt hier ungefähr 500 nm und die Polarisierung muss definiert eingestellt werden, um ihre Veränderung bei der Wechselwirkung mit der Probe bestimmen zu können. Die typische Messanordnung bei der Ellipsometrie ist die PCSA-Anordnung (siehe Abbildung 7-2) [75]. Hier produziert der Polarisator (P) linear polarisiertes Licht, welches anschließend durch den Kompensator (C) eine definierte Phasenverschiebung erfährt [74]. Nach der Wechselwirkung mit der Probe (S), anschließender definierter Wechselwirkung mit dem Analysator (A) und der Messung im Detektor können die unbekannten ellipsometrischen Winkel bestimmt werden [74]. Ein solches Setup erlaubt die Verwendung verschiedener Messmodi [75].

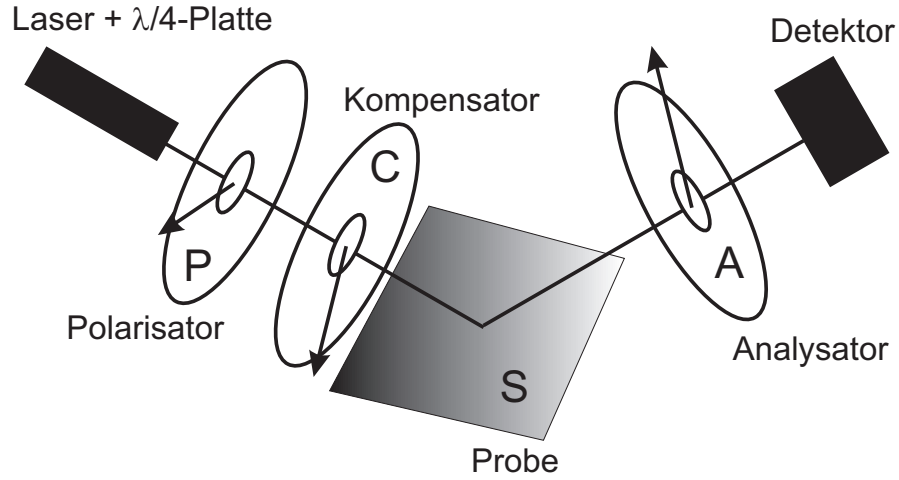


Abbildung 7-2: Schematische Darstellung einer typischen PCSA-Anordnung

Die am einfachsten zugänglichen Größen sind Ψ und Δ , welche wie folgt definiert sind:

$$\Delta = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i) \quad (7.1)$$

$$\tan \Psi = \frac{|E_p^r|/|E_p^i|}{|E_s^r|/|E_s^i|} \quad (7.2)$$

Sie beschreiben die Veränderung der Polarisation durch die Wechselwirkung mit der Probe bei der Reflektion, wobei δ die Phase der Lichtwelle und E die elektrische Feldstärke ist [75]. Der tiefgestellte Index gibt die Polarisation mit p für den parallel polarisierten Anteil und s für den senkrecht polarisierten Anteil an, wohingegen der hochgestellte Index anzeigt, ob es sich um den einfallenden Anteil i oder den reflektierten Anteil r , nach Wechselwirkung mit der Probe, handelt. Die Variation des Verhältnisses der Amplituden werden durch den Tangens des Winkels Ψ beschrieben, welcher direkt gemessen werden kann. Die Reflektionseigenschaften der Probe können über Reflektionskoeffizienten getrennt für den p-polarisierten r_p und s-polarisierten r_s Teil wie folgt beschrieben werden:

$$r_p = \frac{|E_p^r|}{|E_p^i|} e^{i(\delta_p^r - \delta_p^i)} \quad r_s = \frac{|E_s^r|}{|E_s^i|} e^{i(\delta_s^r - \delta_s^i)} \quad (7.3)$$

Hierbei interferieren die orthogonalen Lichtstrahlen nicht miteinander und können somit getrennt voneinander betrachtet werden [75]. Daraus ergibt sich dann die Basisgleichung der Ellipsometrie zu

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = p = \Re(p) + i\Im(p), \quad (7.4)$$

welche die Reflektionseigenschaften der Probe mit Ψ und Δ verknüpft, wobei $\Re(p)$ der Realteil und $\Im(p)$ der Imaginärteil der Polarisation ist [75].

Die einfachste und gegenüber Fehlern sehr robuste Messmethode ist die Null-Ellipsometrie, bei der die optischen Komponenten so eingestellt werden, dass die Intensität des Laserlichts am Detektor gleich Null ist [74]. Hierdurch wird die Winkelabhängigkeit eliminiert, sofern als Kompensator eine $\frac{\lambda}{4}$ Platte verwendet wird [74]. Es ergibt sich eine Proportionalität zwischen der Intensität I des Laserstrahls am Detektor und den optischen Komponenten des Ellipsometers wie folgt:

$$I \propto |\vec{E}_{eAt_A}^{A,a}|^2 \quad (7.5)$$

Weitere Vereinfachungen ergeben sich, wenn z.B. an einer Monoschicht gemessen wird, da hier Ψ konstant bleibt, weil sich die Reflektivität bei so dünnen Schichten nicht verändert [75]. Dadurch bleibt nur Δ als Variable, die durch Messung mit unterschiedlichen Einfallswinkeln über die Fresnel-Gesetze bestimmt werden kann [75].

Die Schichtdicke wurde in dieser Arbeit an einem Multiskop der Firma OPTREL nach dem Verfahren der Null-Ellipsometrie und anschließender Auswertung mittels der Software Elli von OPTREL (Version 5.2 Februar 2002) bestimmt. Hierzu wurde an jeweils 10 Messpunkten pro Platte Δ bestimmt, anschließend ausgewertet und über die erhaltenen Schichtdicken gemittelt.

7.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie basiert auf dem gleichen Prinzip wie die Lichtmikroskopie, jedoch wird hier ein Bild der Oberfläche durch Reflektion von Elektroden an der Substratoberfläche erzeugt. Hierzu muss das Substrat leitfähig sein, damit die Elektronen durch Anlegen einer Gegenspannung von der Substratoberfläche reflektiert werden. Die zurückgestreuten Elektronen werden über einen Fluoreszenzschirm oder einen anderen geeigneten ortsauflösenden Detektor sichtbar gemacht. Die Auflösung der Mikroskopie ist durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt. Durch die Verwendung von Elektronen als „abtastende“ Strahlung kann die Auflösung somit stark verbessert werden.

In dieser Arbeit wurden die unbeschichteten Substrate an einem PEGASUS Komplettsystem untersucht und die Größe der Goldterassen bestimmt. Dies wurde hier verwendet, um die Beurteilung der Effektivität und Terrassenbildung durch das *flame annealing* vorzunehmen.

7.4 FT-IR-Messungen mit streifendem Einfall an Metalloberflächen (GIR-FTIR)

Die „Fourier transformation infrared spectroscopy“ (FT-IR) ermöglicht die Bestimmung der Absorptionsenergien von Bindungen in Molekülen. Jede Art von Bindung kann durch Strahlung bestimmter Energie angeregt werden, wobei sie die Strahlung absorbiert und in Schwingungsenergie umsetzt. Die absorbierte Energie ist charakteristisch für die Art der Bindung, z.B. absorbiert eine Carbonylbindung bei ca. 1600 cm^{-1} . Die genaue Wellenlänge ist hierbei von der Beschaffenheit der Bindung und deren chemischer Umgebung abhängig. Mittels der Fourier-Transformation ist es möglich, ein Spektrum durch eine „gleichzeitige“ Messung aller Wellenlängen zu erzeugen. In einem solchen Spektrum werden die Wellenlängen der absorbierten Strahlung abgebildet, wodurch eine Zuordnung zu in der Probe vorhandenen chemischen Bindungen erfolgen kann.

Bei der „grazing angle of incidence Fourier transformation infrared spectroscopy“ (GIR-FTIR) erfolgt die Messung durch das Infrarotlicht im streifenden Einfall an der Probenoberfläche. In dieser Messanordnung ist es möglich, Monoschichten auf einer gut reflektierenden Oberfläche, wie z.B. Gold, zu untersuchen. Bei Verwendung von polarisierter Strahlung, ist es möglich, auf Grund der eingeschränkten Beweglichkeit von an einer Oberfläche gebundenen Molekülen die Anordnung zu bestimmen. Bestimmte Schwingungen können nur durch Einstrahlung mit einer bestimmten Polarisierung angeregt werden. Dieser Effekt spielt keine Rolle, wenn die Moleküle frei beweglich sind oder mit unpolarisierter Strahlung gearbeitet wird.

Die mittels einer 80° Reflektionseinheit (streifender Einfall) durchgeführten GIR-FTIR Messungen in dieser Arbeit wurden an einem Equinox 55 von BRUKER durchgeführt. Als Hintergrund diente ein Spektrum eines unbeschichteten Substrats, welches für das *Self Assembly* genauso vorbereitet wurde wie die verwendeten Substrate.

7.5 Oberflächenplasmon Resonanz (SPR)

Die ersten Oberflächenplasmonen wurden von WOOD ET AL. in 1902 als Anomalien in Spektren von an Metallschichten über ein Gitter gestreutem Licht entdeckt [76]. Diese Anomalien konnten erst viel später im Jahre 1941 von FANO ET AL. angeregten elektromagnetischen Oberflächenwellen zugeordnet werden [77]. Eine genauere Untersuchung erfolgte in

1968 von OTTO ET AL., indem über die „attenuated total reflection“ (ATR) Methode die Oberflächenplasmonen angeregt wurden. Diese Anregung eines Oberflächenplasmons konnte unmittelbar einem Verlust der Intensität des zur Anregung verwendeten Lichts nach der Reflektion von der Metalloberfläche zugeordnet werden [78]. KRETSCHMANN und RAETHER ET AL. bestätigten dieselbe Korrelation wie Otto in einer anderen Konfiguration eines ATR-Experiments [79]. Aus diesen ersten Arbeiten hat sich im Laufe der Jahre eine gute und in der modernen Optik weit verbreitete Methode zur Anregung von Oberflächenplasmonen entwickelt [79].

Ein Plasmon ist eine Elektronendichtewelle, welche eine kollektive Oszillation der Ladungsträger in einem Metall ist [79, 80, 81]. In einem dünnen Film wird das Plasmon als Oberflächenplasmon bezeichnet, welches sich parallel zum Film ausbreitet [79, 80, 81]. Besonders ausgeprägte Oberflächenplasmonanregung ist bisher nur in Gold- und Silberfilmen mit einer Schichtdicke zwischen ungefähr 40 nm und 55 nm beschrieben worden [64]. Plasmonen können nicht direkt durch Einwirkung von Strahlung auf die Metalloberfläche angeregt werden [79]. Zum Einkoppeln des verwendeten Lichts muss ein „Vermittler“ verwendet werden, der in der Lage ist, den Wellenvektor dem des Plasmons anzugleichen [79]. Als Koppler können Prismen, Wellenleiter- und Gitter-Koppler verwendet werden [24, 79]. Am häufigsten werden Prismen zum Anregen des Plasmons verwendet [79]. Sie werden in der sogenannten Kretschmann-Anordnung (siehe Abbildung 7-3) in einem „attenuated total reflection“ (ATR) Experiment eingesetzt [24, 79]. Hierbei wird das Licht an der Basis des Prismas komplett re-

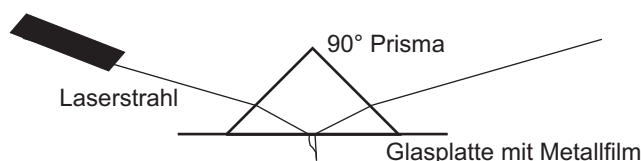


Abbildung 7-3: Skizze der Kretschmann Konfiguration um ein Oberflächenplasmon anzuregen

flektiert und ein Evanescentes Feld erzeugt, welches in den Metallfilm hineinreicht [79]. Eine Veränderung des Einstrahlwinkels variiert die Wellenzahl, bis sie der des Plasmons gleich ist [79]. Folgende Anregungsbedingungen müssen erfüllt sein:

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin(\Theta) = \text{Re}\{\beta_{SP}\} \quad (7.6)$$

wobei n_p der Refraktionsindex des Prismas, Θ der Einstahlwinkel des anregenden Lichts und β_{SP} die Wellenzahl des Plasmons beschreibt [79]. Es wird ein Teil der eingestrahnten Energie bei der Anregung des Oberflächenplasmons übertragen und dadurch im Metallfilm in

Schwingungsenergie der Elektronen umgesetzt [79]. Die eingestrahlte Energie des Lichts wird dabei um die zur Anregung genutzten Intensität verringert und erfährt eine Verschiebung in der Phase [79].

Im Prinzip ist ein SPR-Sensor ein Refraktometer, welches die Veränderung des Refraktionsindex an einer dünnen Metalloberfläche misst [79]. Diese Veränderung wird durch die Variation der Anregungsbedingungen (siehe Gleichung 7.6), welche durch eine Veränderung der Dielektrizitätskonstanten an der Metalloberfläche erzeugt wird, hervorgerufen [79]. Der reflektierte Anteil des eingestrahlten Lichts wird am Detektor gemessen und kann über diverse Methoden mit der Variation der Anregungsbedingungen korreliert werden. Folgende Methoden bzw. Messanordnungen können analytisch eingesetzt werden:

- Winkelmodulation: Zur Anregung des Plasmons wird monochromatisches Licht verwendet und die Stärke der Kopplung bei verschiedenen Einstrahlwinkeln beobachtet. Die Messung erfolgt bei dem Winkel mit der stärksten Kopplung des eingestrahlten Lichts. [79]
- Wellenlängenmodulation: Das Plasmon wird mit einem polychromatischen Lichtstrahl angeregt und die verschiedenen Wellenlängen am Detektor beobachtet. Bei der Wellenlänge mit der stärksten Kopplung wird die Messung durchgeführt. [79]
- Intensitätsmodulation: Hier wird das Plasmon mit einem monochromatischen Lichtstrahl bei einem bestimmten Einstrahlwinkel angeregt. Die Intensitätsverschiebung während der Messung wird aufgezeichnet. [79]
- Phasenmodulation: Mit einem monochromatischen Lichtstrahl und bei einem bestimmten Einstrahlwinkel wird das Plasmon angeregt und am Detektor die Verschiebung der Phase beobachtet. [79]

Der Kohärenzabstand des durch das Plasmon erzeugten elektromagnetischen Feldes begrenzt den möglichen Messbereich in Bezug auf die zu beobachtende Schichtdicke [24, 64]. Er beträgt normalerweise zwischen 500 nm und 600 nm, wobei er von den absoluten Dielektrizitätskonstanten und der Wellenlänge des anregenden Laserlichts abhängig ist [24, 64].

Als analytische Methode zur Beobachtung von schnellen Prozessen eignet sich die Intensitätsmodulation besonders gut. Nachdem das optische Setup eingerichtet wurde, muss lediglich die Intensität des reflektierten Laserlichts während des Experiments aufgezeichnet werden. Somit können innerhalb kürzester Zeit eine Vielzahl von Messpunkten festgehalten

werden. In dieser Arbeit wurden alle Messungen an einem Multiskop mit einer Durchflusszelle der Firma OPTREL durchgeführt. Zum Einkoppeln des Laserstrahls wurde ein Prisma aus hochbrechendem Glas (BK-7 mit einem Winkel von 30°) genutzt. Das Plasmon zum Einrichten der optischen Komponenten und zur Aufzeichnung der Intensitätsverschiebung während der Experimente wurde mit der Software SPR (Version 2.1 beta 2. November 2005) festgehalten. In Abbildung 7-4 ist der reflektierte Anteil des eingestrahnten Laserlichts in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels aufgetragen (rote Linie). Findet nun eine Veränderung an der Grenzfläche

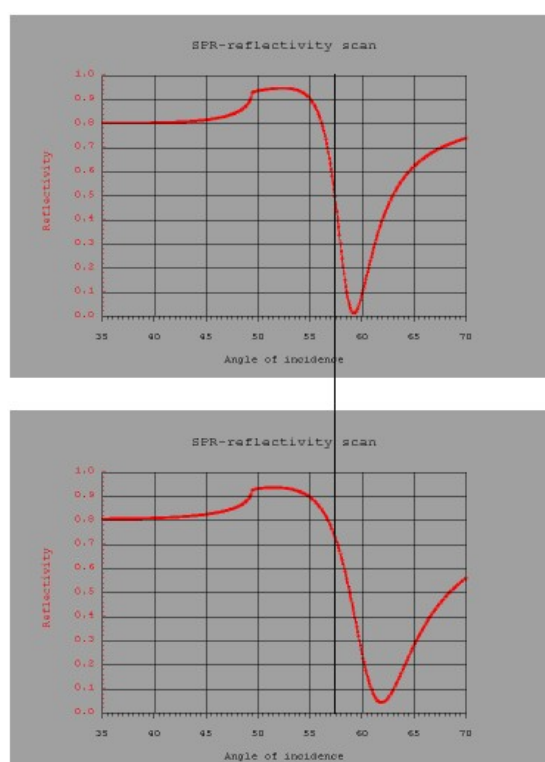


Abbildung 7-4: Verschiebung des Oberflächenplasmons in Bezug auf den Messpunkt (schwarze Linie) – obere Grafik: Vor der Oberflächenreaktion – untere Grafik: Nach der Oberflächenreaktion ⁶

statt, die mit einer Änderung der Dielektrizitätskonstanten einhergeht, so verändert sich dadurch ebenfalls die Anregungsfrequenz des Plasmons, welches durch die Intensitätsveränderung am Detektor beobachtet werden kann. Die schwarze Linie ist hier der gewählte Messpunkt (konstanter Einstrahlwinkel), bei dem diese Veränderung im Verlauf eines Kinetikexperiments aufgezeichnet wird; oben in Abbildung 7-4 sieht man das Plasmon vor der Messung und unten am Ende des Experiments, wobei der Intensitätsunterschied am Messpunkt deutlich zu erkennen ist. Durch Korrelation von Bezugspunkten mit z.B. der mittleren Schichtdicke können weitere Parameter des Systems bestimmt werden. Hierzu können die Start- bzw. Endpunkte

⁶SPR – Version 2.1 beta 2. November 2005

herangezogen werden und mit gemessenen Parametern korreliert werden [64].

7.5.1 Durchführung eines SPR-Experiments

Zur Vorbereitung wird die zu beschichtende Sensordisk auf die Messzelle gelegt und diese mit dem reinen Lösungsmittel (Ethanol oder Toluol) gespült und gefüllt. Dann wird das Prisma platziert und das Oberflächenplasmon durch Variation des Reflektionswinkels angeregt und gemessen. Anschließend wird der Reflektionswinkel auf die Mitte des Plasmons eingestellt (siehe auch Kapitel 7.5).

Nach dem Start der Messung wird die *Self Assembling* Lösung in die Messzelle gegeben. Während der Reaktionszeit wird die Anregungsfrequenz des Plasmons durch das Anlagern von Templatmolekülen verschoben. Das Ergebnis ist die über die Zeit aufgezeichnete Intensität des reflektierten Laserlichts, welches nicht zur Anregung des Plasmons absorbiert wurde. Typischerweise erhält man eine Kurve wie in Abbildung 7-5. Das Ende der Messung ist er-

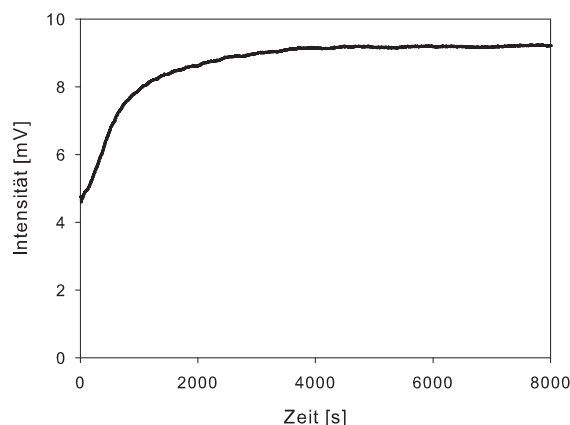


Abbildung 7-5: Typische Intensität/Zeit-Kurve aus einem SPR-Experiment

reicht, wenn die gemessene Intensität des reflektierten Laserlichts sich nicht mehr verändert. Diese gemessene Intensität muss nun mit der tatsächlichen Schichtdicke der Monoschicht korreliert werden, um die kinetischen Parameter bestimmen zu können. Unter der Annahme, dass die Intensität direkt proportional zur Veränderung der Dielektrizitätskonstanten bei der Monoschichtbildung ist, kann sie durch Bestimmung zweier Bezugspunkte in den Bedeckungsgrad umgerechnet werden. Der erste Messwert wird hier mit einem Bedeckungsgrad von Null gleichgesetzt und bildet den ersten Bezugspunkt.

Als zweiten Bezugspunkt bieten sich nun mehrere Möglichkeiten an: Erstens idealerweise durch Vermessen der Sensordisk nach Abschluss der Reaktion zur Ermittlung des Endwertes. Zweitens durch Korrelation des Endwertes mit der Simulation des Bedeckungsgrades unter

Zuhilfenahme des gemessenen Plasmons am Ende der Messung. Drittens durch Korrelation des Endwertes mit der theoretischen Schichtdicke bei Anordnung des Substratmoleküls mit einem typischen *tilt angle* aus der Literatur und anschließender Normierung auf einen Bedeckungsgrad von Eins. Viertens durch Korrelation des durchlaufenden Maximums der Kurve mit der theoretischen Schichtdicke bei Anordnung des Substratmoleküls mit einem *tilt angle* von 90° und anschließender Normierung auf einen Bedeckungsgrad von Eins.

Alle vier Möglichkeiten haben ihre Vor- und Nachteile. Die Vermessung der Sensordisc nach Abschluss der Reaktion kann auf Grund der geringen Schichtdicke des Goldes schwer zu realisieren sein. Die starke Durchlässigkeit des Goldes für das Laserlicht erschwert die Anwendbarkeit der Ellipsometrie. Die Korrelation des Endwertes mit der simulierten Schichtdicke setzt voraus, dass ein Plasmon am Ende der Messung messbar war und alle Parameter zufriedenstellend simuliert werden konnten. Hierzu müssen die genauen Probenparameter, wie Dicke und Brechungsindizes der einzelnen beteiligten Schichten und des Lösungsmittels bekannt sein. Bei Verwendung eines theoretisch bestimmten Endwertes muss zum einen die Reaktion vollständig beendet sein. Dies ist unter der Annahme, dass die Schicht noch über Tage ausheilen kann, eher unwahrscheinlich. Andererseits ist die Annahme eines *tilt angles* bei nicht aus der Literatur bekannten Substratmolekülen nicht möglich. Diese Methode beinhaltet also erhebliche Unsicherheiten, scheint allerdings besser geeignet zu sein als die Simulation des Plasmons. Bei der Korrelation des Maximums der Kurve hingegen wird die Annahme gemacht, dass es im Verlauf der Kinetik einen Punkt gibt, an dem nahezu alle Moleküle senkrecht auf der Oberfläche stehen, bevor sich ein Gleichgewichtszustand mit einem bestimmten *tilt angle* einstellt. Unter der Annahme, dass hier eine komprimierte Schicht auf der Oberfläche vorhanden ist, scheint diese Möglichkeit der Korrelation mit dem Endwert in erster Näherung mit dem geringsten Fehler behaftet zu sein.

Die hohe Durchlässigkeit der Goldoberfläche der Sensordiscs ließ die Messung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie oder anderer Streuexperimente nach dem *Self Assembling* nicht zu. Weiterhin konnte aus technischen Gründen die zurückgestreute Intensität des Laserlichts meist nur in einem begrenzten Einstrahlwinkelbereich aufgenommen werden, wodurch die Messung eines vollständigen Plasmons nur selten gelang und daher keine zufriedenstellenden Ergebnisse für die Korrelation mittels Simulation über die Software SPR von OPTREL (Version 2.1 beta 2 November 2005) ergaben. Aus diesen Gründen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Korrelation über das Maximum der Kurve angewendet. Über diese Methode ergibt sich dann aus der in Abbildung 7-5 gezeigten Messung die in Abbildung 7-6 links dargestell-

te Kurve der Schichtdicke. Diese Kurve wurde auf einen Bedeckungsgrad von Eins normiert

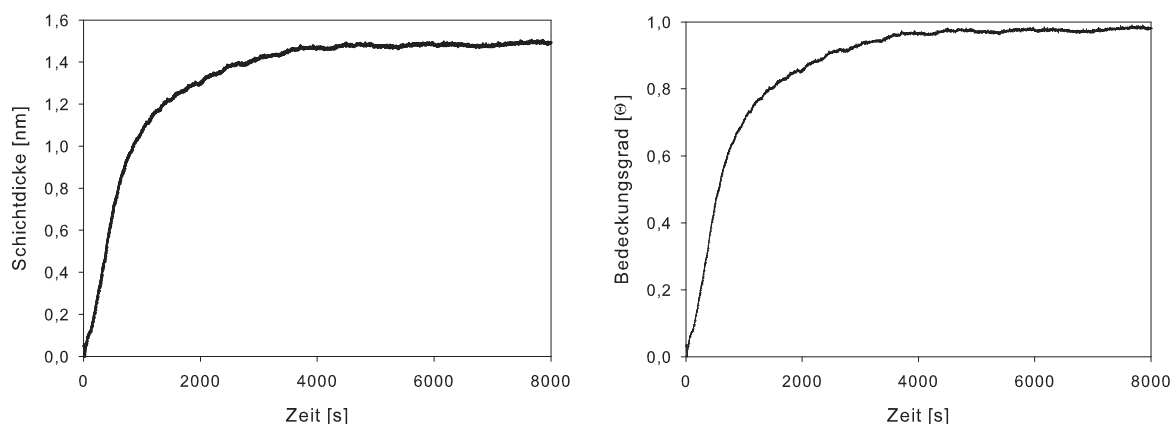


Abbildung 7-6: Erhaltene Messdaten einer SPR-Messung mittels Startwert = 0 und Maximum = theor. Schichtdicke ($TA = 90^\circ$) korreliert [links] und anschließender Normierung auf einen Bedeckungsgrad von Eins [rechts]

(Abbildung 7-6 [rechts]) und für die Errechnung der Regressionen mittels Sigma Plot 2004 (Version 9.0) nach den Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.5 verwendet.

8. Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

8.1.1 Lösungsmittel

1,2-Dichlorethan	Fluka
Dichlormethan (DCM)	technisch
Tetrahydrofuran (THF)	technisch
MeOH	technisch
Ethanol	technisch
Toluol	technisch

Alle technischen Lösungsmittel wurden vor der Verwendung getrocknet und destilliert. Tetrahydrofuran und Toluol wurden über Natrium getrocknet und frisch destilliert verwendet.

N,N-Dimethylacetamid	Fluka	99,5%
Zinkpulver	Fluka	99%
Dichlordimethylsilan (Me_2SiCl_2)	Fluka	99,5%
1,4-Diiodbenzol	Merck	$\geq 98\%$
$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$	Fluka	-
CuI	Acros	95%
Trimethylsilylacetylen	Merck	zur Synthese
N,N-Diisopropylamin	Aldrich	99,5%
MgSO_4	Merck	99%
Na_2SO_4	Roth	wasserfrei
1-Dodecanthiol	-	-
Acetylchlorid	-	-
Kaliumcarbonat (K_2CO_3)	Riedel-de Haen	$\geq 99\%$
Natriumhydroxid	Riedel-de-Haen	-
Gold Arrandee TM	Dr. Dirk Schröer, Werther	-
Sensordisc	XanTec Bioanalytics GmbH, Düsseldorf	-
Mica – Muscovit	Science Services GmbH, München	V1-Qualität
Epo-Tek 377	Epoxy Technology Inc., MA USA	-

8.1.2 Absolutierung von 1-Dodecanthiol für das *Self Assembling*

20 mL des zu absolutierenden 1-Dodecanthiol wird für 3 Tage über CaO unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (Calciumchlorid-Trockenrohr) gerührt. Anschließend wird das 1-Dodecanthiol bei einem Druck von 5 mbar und einer Kopftemperatur von 110-115 °C abdestilliert. Es wurden ca. 10 bis 15 mL absolutes 1-Dodecanthiol erhalten. Die Lagerung bis zur Verwendung erfolgte in einem Schlenckrohr unter Stickstoff als Schutzgas im Eisfach.

8.1.3 Absolutierung von Diisopropylamin

Das für die Sonogashira-Kupplung verwendete Diisopropylamin wurde vor der Verwendung absolutiert. Hierzu wurden 100 mL über NaOH unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit über Nacht gerührt. Danach erfolgte die Destillation unter Stickstoff. Zwei Fraktionen gingen zuvor bei einer Kopftemperatur von ca. 30 °C und 65 °C über, bevor das Diisopropylamin bei einer Kopftemperatur von 77-81 °C überging. Es wurden ca. 50 mL absolutes Diisopropylamin erhalten, welches anschließend bis zur Verwendung unter Stickstoff im Eisfach gelagert wurde.

8.2 *freeze pump and thaw* Verfahren

Dieses Verfahren dient zur Entgasung von Lösungsmitteln. Hierbei wird das zu entgasende Lösungsmittel mit flüssigem Stickstoff in einem vakuumgeeigneten Kolben eingefroren. Anschließend wird ein möglichst gutes Vakuum angelegt und das Lösungsmittel langsam wieder aufgetaut. Hierbei gasen die gelösten Gase wie der Sauerstoff aus und können vorsichtig unter Regulierung des Vakuums abgesaugt werden. Ist das Lösungsmittel vollständig aufgetaut, kann ein weiterer „freeze pump and thaw“ Zyklus durchgeführt werden. Im Normallfall werden drei Zyklen durchlaufen.

8.3 Synthese von 1-Iod-4-thioacetylbenzol

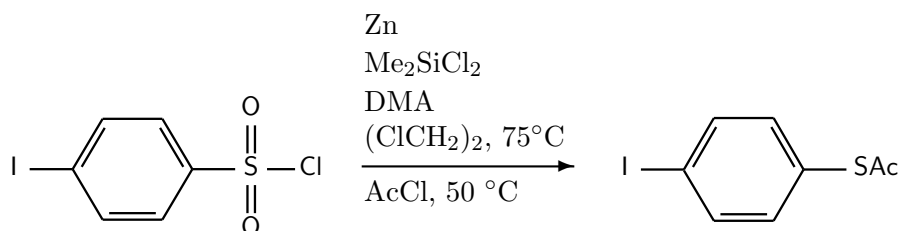


Abbildung 8-1: Synthese von 1-Iod-4-thioacetylbenzol

1,83 g Zinkstaub werden mit 3,4 mL Dimethyldichlorsilan und 60 mL 1,2-Dichlorethan in einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler suspendiert. Unter Rühren wird die Lösung aus 2,4 g Pipsylchlorid in 2,2 mL DMA und 60 mL 1,2-Dichlorethan langsam hinzugegeben. Dann wird für 3 h bei 65°C gerührt, bis das Zink sich vollständig gelöst hat. Die klare Lösung wird auf 45°C heruntergekühlt, bevor 0,74 g Acetylchlorid langsam hinzutropft werden. Die sich eintrübende Lösung wird anschließend für 15 min bei 45°C weitergerührt, bevor die Reaktionslösung auf 100 mL Wasser gegeben wird. Es erfolgt Extraktion mit insgesamt 200 mL DCM und Trocknung über Natriumsulfat. Dabei wird ein leicht gelbliches Öl erhalten. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie mit DCM/n-Hexan (1:1) als Laufmittel. Es wird ein weißer kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 50% - 78% erhalten.

M = 278 g/mol

Schmelzpunkt: 52°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ in ppm):

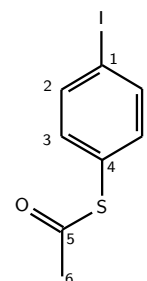
2,35 (s, H-6) , 7,06 (d, 8,5Hz, H-3) , 7,67 (d, 8,5Hz, H-2)

IR (KBr, cm^{-1}):

1695s, 1557m, 1465m, 1382m, 1353m, 1260w, 1123s,
1090m, 1005s, 967m

MS (EI):

278(25) M^+ , 236(100), 109(50), 43(75)



8.4 Synthese von 1,4-Bis[(trimethylsilyl)-ethynyl]-benzol

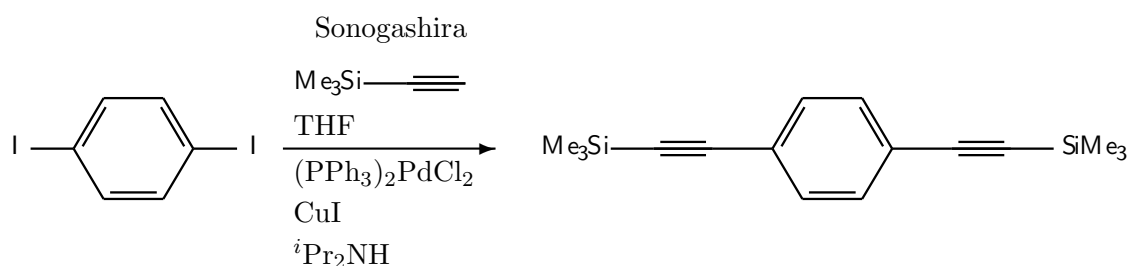


Abbildung 8-2: Synthese von 1,4-Bis[(trimethylsilyl)-ethynyl]-benzol

1,65 g 1,4-Diiodbenzol werden mit 0,28 g $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ und 0,15 g Kupferiodid in 130 mL trockenem THF unter N_2 -Atmosphäre in einem trockenen 250 mL Zweihalskolben vorgelegt. Diese gelbe Lösung wird für 15 min mit Stickstoff gesättigt. Anschließend werden 5,6 mL trockenes Diisopropylamin als Base hinzugegeben, wobei eine klare, dunkelorange Lösung entsteht. Danach erfolgt die Zugabe von 1,7 mL Trimethylsilylacetylen. Dann wird die orange Lösung für ca. 24 h bei 50°C unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Nach wenigen Minuten verfärbt sich die Lösung nach Schwarz. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (DCM/Hexan 1:1 als Laufmittel) verfolgt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 50 mL Wasser und 50 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung gestoppt. Die organische Phase wird mit 60 mL Wasser und zweimal mit je 80 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen und danach die wässrige Phase zweimal mit je 60 mL DCM extrahiert. Es erfolgt Trocknung über MgSO_4 , wobei ein dunkelbrauner Feststoff erhalten wird. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie mit DCM/Hexan (1:1) als Laufmittel. Nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank wird ein weißer kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 67% bis 95% erhalten.

M = 270 g/mol

Schmelzpunkt: 112°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ in ppm):

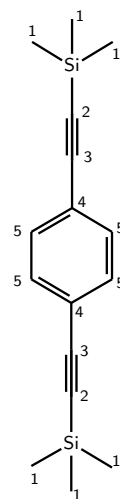
7,31 (s, H-5); 0,12 (?, H-1)

IR (KBr, cm^{-1}):

2956m, 2898w, 2156s, 1504w, 1492m, 1246m, 845s

MS (EI):

270(50) M^+ , 255(100), 225(10), 120(20)



8.5 Synthese von 1,4-Diethinyl-benzol

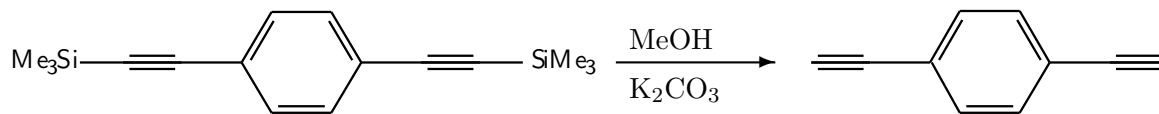


Abbildung 8-3: Synthese von 1,4-Diethinyl-benzol

Alle Arbeiten werden unter Rotlicht durchgeführt, da das entstehende Produkt in der Lage ist, unter Lichteinfluss zu reagieren. In einem 250 mL Rundkolben werden ca. 1,3 g 1,4-Di(Trimethylsilyl-ethin) in 100 mL Methanol vorgelegt und etwa 1 h gerührt, bis eine Suspension entstanden ist. 2,5 Äquivalente (ca. 1,7 g) K_2CO_3 werden zugegeben und 5 h gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Zu der Reaktionslösung werden 80 mL Wasser gegeben und wenige Minuten weiter gerührt. Im Scheidetrichter wird mit 50 mL 1M NaOH gewaschen und anschließend mit 100 mL Essigester und zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 80 mL 1M NaOH gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Es wird ein kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von ca. 80% erhalten, der unter Lichtausschluss gelagert wird.

$M = 126 \text{ g/mol}$

Schmelzpunkt: 88-89°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ in ppm):

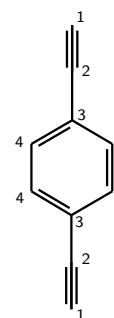
3,09 (s, H-1), 7,36 (s, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ in ppm):

132 (C-4), 122,5 (C-3), 83 (C-2), 79,1 (C-1)

IR (KBr, cm^{-1}):

3264s, 2963w, 2923w, 2852w, 1919w, 1494m, 1105m,
1017m, 835s, 707m, 676m



8.6 Synthese von 1-Dodecyl-thioacetat

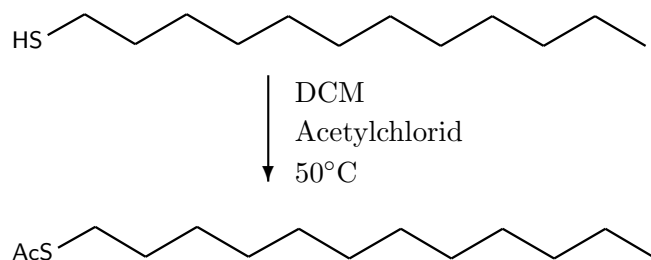


Abbildung 8-4: Synthese von 1-Dodecyl-thioacetat

2,35 mL 1-Dodecanthiol werden in 6 mL DCM in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und auf 50°C temperiert. Die Zugabe von 1,06 mL Acetylchlorid erfolgt langsam durch ein Septum. Es wird für 1 h gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor das überschüssige Acetylchlorid durch Zugabe von 10 mL Wasser gequenchet wird. Nachdem das leichte Schäumen der Lösung beendet ist, erfolgt die Extraktion dreimal mit je 10 mL DCM. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es wird ein farbloses Öl erhalten, welches im Kühlschrank unter Stickstoff als Schutzgas gelagert wird.

$M = 244 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ in ppm):

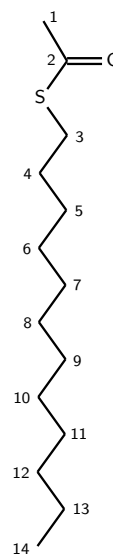
2,8(t, $J=7,3\text{Hz}$, H-3); 2,3 (s, H-1); 1,5 (m, H-13);
 1,17 - 1,34 (m, H-4 bis H-12); 0,8 (t, $J=6,9\text{Hz}$, H-14)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ in ppm):

196,1 (C-2); 34,1 (C-12); 31,9 (C-3); 29,6 (C-7 bis
 C-10); 29,5 (C-6,C-11); 29,3 (C-4); 29,1 (C-5);
 28 (C-1); 22,7 (C-13); 14,1 (C-14)

IR (Tropfen zwischen NaCl-Platten, cm^{-1}):

2925s, 2854m, (1714m), 1692m, 1466m, 1354w, 1136w,
 1108w, 955w, 914w, 741m, 627m



8.7 Synthese von 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)-benzol (OPE)

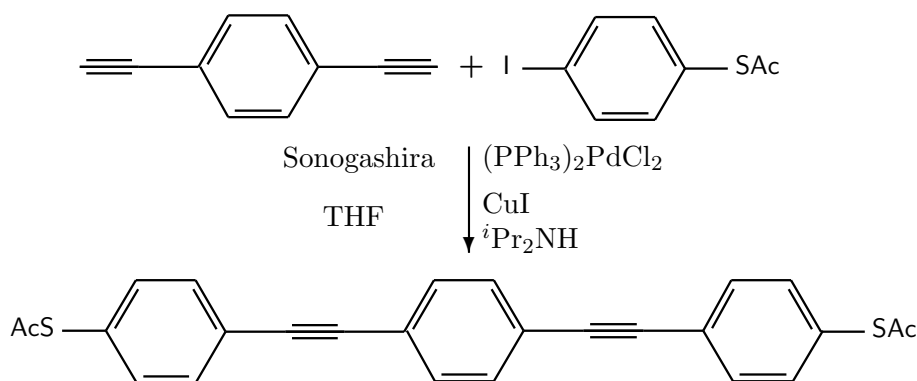


Abbildung 8-5: Synthese von 2,5-Di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzol (OPE)

Die Sonogashira-Kupplung erfolgt in einem trockenen 250 mL Zweihalskolben mit einem Wasserkühler unter Stickstoff als Schutzgas. 1,74 g 1-Thioacetyl-4-iodbenzol werden mit 0,15 g (PPh₃)₂PdCl₂ und 0,08 g Kupferiodid in 70 mL trockenem THF vorgelegt und solange gerührt, bis eine Lösung entstanden ist. Dann erfolgt die Zugabe von 2,9 mL Diisopropylamin, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. 0,33 g 1,4-Diiodobenzol werden unter Lichtausschluss (Braunglas oder Rotlicht) dazugegeben und die Lösung auf 50 °C geheizt. Nach 5 h wird die Reaktion durch Zugabe von 80 mL Wasser und 80 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung gestoppt. Es wird mit 80 mL DCM extrahiert, die organische Phase dreimal mit je 60 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen und anschließend die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit je 60 mL DCM extrahiert. Die Trocknung erfolgt über Magnesiumsulfat. Es erfolgt Säulenchromatographie mit DCM/*n*-Hexan (1:1) als Laufmittel. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 85 %. Der erhaltene rötlich-braune Feststoff wird zur weiteren Aufreinigung aus Ethylacetat und wenig *n*-Hexan umkristallisiert und anschließend mit Natriumthiosulfat- und Stärkelösung gewaschen. Nach erneuter Umkristallisation aus Ethylacetat und *n*-Hexan wird nach der Trocknung im Vakuum ein gelblicher, fast weißer Feststoff mit einer Gesamtausbeute von ca. 23 % erhalten.

M = 426 g/mol

Schmelzpunkt: 159 °C

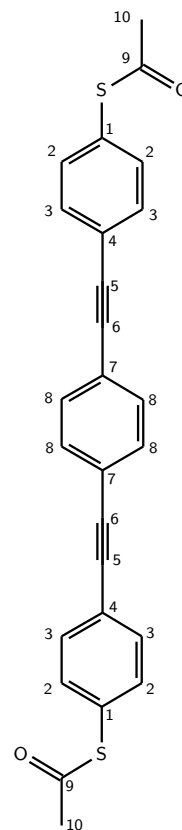
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ in ppm):

7,5(d, $J=8,4\text{Hz}$, H-3), 7,4 (s, H-8), 7,3(d, $J=8,4\text{Hz}$,
H-2) 2,4 (s, H-10)

IR (KBr, cm^{-1}):

1692s, 1590w, 1511m, 1354w, 1116s, 1093s, 1013m,
952m, 824s, 621s

MS (EI): 344(25), 277(100), 199(30)



Literaturverzeichnis

- [1] Mayor, M.; Weibel, N.; Grunder, S.; *Organic and Biomolecular Chemistry*; **2007**; *5*; 2343-2353
- [2] Zimbovskaya, N. A.; Pederson, M. R.; *Physics Reports*; **2011**; *509*; 1-87
- [3] Stein, N.; Korobko, R.; Yaffe, O.; Lavan, R. H.; Shpaisman, H.; Tirosh E.; Vilan, A.; Cahen, D.; *Journal of Physical Chemistry C*; **2010**; *114*; 12769-12776
- [4] Son, J. Y.; Song, H.; *Current Applied Physics*; **2013**; *13*; 1157-1171
- [5] Ratner, M. A.; Aviram, A.; *Chemical Physics Letters*; **1974**; *29*; 277-283
- [6] Metzger, R. M.; *Accounts of Chemical Research*; **1999**; *32*; 950-957
- [7] Shashidhar, R.; Kushmerick, J. G.; Pollack, S. K.; Whitaker, C. M.; Schull, T. L.; *Nanotechnology*; **2004**; *15*; S489-S493
- [8] Hihath, J.; Tao, N.; *Progress in Surface Science*; **2012**; *87*; 189-208
- [9] Asadi, K.; Katsouras, I.; Harkema, J.; Gholamrezaie, F.; Smits, E. C. P.; Biscarini, F.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M.; *Organic Electronics*; **2012**; *13*; 2502-2507
- [10] Hietschold, M.; Lackinger, M.; Griessl, S.; Heckl, W. M.; Gopakumar, T. G.; Flynn, G. W.; *Microelectronic Engineering*; **2005**; *82*; 207-214
- [11] Mayor, M.; Weber, H. B.; *CHIMIA*; **2002**; *56*; 494-499
- [12] Delamarche, E.; Michel, B.; Biebuyck, H. A.; Gerber, C.; *Advanced Materials*; **1996**; *8*; 719-729
- [13] Weiner, J.; de Lesegno, B. V.; Gay, G.; O Dwyer, C.; *Langmuir*; **2004**; *20*; 8172-8182
- [14] Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H.; *Journal of the American Chemical Society*; **1995**; *117*; 12528-12536
- [15] Akkerman, H. B.; Kronemeijer, A. J.; Harkema, J.; van Hal, P. A.; Smits, E. C. P.; de Leeuw, D. M.; Blom, P. W. M.; *Organic Electronics*; **2010**; *11*; 146-149
- [16] Liu, G.-Y.; Laibinis, P. E.; Xu, S.; Cruchon-Dupeyrat, S. J. N.; Garno, J. C.; Jennings, G. K.; Yong, T.-H.; *Journal of Chemical Physics*; **1998**; *108*; 5002-5012

- [17] Santos, E.; *Langmuir*; **2005**; *21*; 6406-6421
- [18] Lee, S.; Bae, S.-S.; Medeiros-Ribeiro, G.; Blackstock, J. J.; Kim, S.; Stewart, D. R.; Ragan, R.; *Langmuir*; **2008**; *24*; 5984-5987
- [19] Riedel, E.; „Anorganische Chemie“; *Walter de Gruyter - Berlin, New York*; **3.**, verbesserte Auflage 1994
- [20] Paik, H.-J.; Poirier, G. E.; *Chemical Review*; **1997**; *97*; 1117-1127
- [21] Diebel, J.; Löwe, H.; Samori, P.; Rabe, J. P.; *Applied Physics A*; **2001**; *73*; 273-279
- [22] Diebel, J.; Löwe, H.; Samori, P.; Rabe, J. P.; *Langmuir*; **1999**; *15*; 2592-2594
- [23] Mosley, D. W.; Chow, B. Y.; Jacobson, J. M.; *Langmuir*; **2006**; *22*; 2437-2440
- [24] DeBono, R. F.; Loucks, G. D.; Manna, D. D.; Krull, U. J.; *Canadian Journal of Chemistry*; **1996**; *74*; 677-688
- [25] Chai, L.; Klein, J.; *Langmuir*; **2007**; *23*; 7777-7783
- [26] Wagner, P.; Hegner, M.; Güntherodt, H.-J.; Semenza, G.; *Langmuir*; **1995**; *11*; 3867-3875
- [27] <http://www.arrandee.com> (30.01.2007)
- [28] Schreiber, F.; *Progress in Surface Science*; **2000**; *65*; 151-256
- [29] Ulman, A.; „An introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly“; *Academic Press - Boston*; **1991**
- [30] Cortés, E.; Rubert A. A.; Benitez, G.; Carro, P.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; *Langmuir*; **2009**; *25*; 5661-5666
- [31] Tour, J. M.; Yao, Y.; Price, D. W.; Allara, D. L.; Stapleton, J. J.; Daniel, T. A.; Harder, P.; Reinhard, M. D.; *Langmuir*; **2003**; *19*; 8245-8255
- [32] Knoll, W.; Hara, M.; Tamada, K.; Sasabe, H.; *Langmuir*; **1997**; *13*; 1558-1566
- [33] Yang, B.; Duan, H.; Zhou, C.; Gao, Y.; Yang, J.; *Applied Surface Science*; **2013**; *286*; 104-108
- [34] Dirama, T. E.; Johnson, J. A.; *Langmuir*; **2007**; *23*; 12208-12216

- [35] Rudnev, A. V.; Yoshida, K.; Wandlowski, T.; *Electrochimica Acta*; **2013**; *87*; 770-778
- [36] Schwartz, D. K.; *Annual Review of Physical Chemistry*; **2001**; *52*; 107-137
- [37] Pyykkö, P.; *Angewandte Chemie International Edition*; **2004**; *43*; 4412-4456
- [38] Ulman, A.; *Chemical Review*; **1996**; *96*; 1533-1554
- [39] Paik, W.-k.; Eu, S.; Lee, K.; Chon, S.; Kim, M.; *Langmuir*; **2000**; *16*; 10198-10205
- [40] Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; *Journal of the American Chemical Society*; **1987**; *109*; 733-740
- [41] Maksymovych, P.; Yates Jr., J. T.; *Journal of the American Chemical Society*; **2008**; *130*; 7518-7519
- [42] Grönbeck, H.; Curioni, A.; Andreoni, W.; *Journal of the American Chemical Society*; **2000**; *122*; 3839-3842
- [43] Yu, M.; Bovet, N.; Satterley, J.; Bengió, S.; Lovelock, K. R. J.; Milligan, P. K.; Jones, R. G.; Woodruff, D. P.; Dhanak, V.; *Physical Review Letters*; **2006**; *97*; 166102
- [44] Mazzarello, R.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Rousseau, R.; Casalis, L.; Danisman, M. F.; Floreano, L.; Scandalo, S.; Morgante, S.; Scoles, G.; *Physical Review Letters*; **2007**; *98*; 016102
- [45] Maksymovych, P.; Yates Jr., J. T.; Sorescu, D. C.; *Physical Review Letters*; **2006**; *97*; 146103
- [46] Müller-Meskamp, L.; Lüssem, B.; Karthäuser, S.; Waser, R.; *The Journal of Physical Chemistry B - Letters*; **2005**; *109*; 11424-11426
- [47] Lau, K. H. A.; Huang, C.; Yakovlev, N.; Chen, Z. K.; O'Shea, S. J.; *Langmuir*; **2006**; *22*; 2968-2971
- [48] de Boer, B.; Frank, M. M.; Chabal, Y. J.; Bao, Z.; Meng, H.; Perepichka, D. F.; Zheng, J.; *Langmuir*; **2003**; *19*; 4272-4284
- [49] Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M.; Tao, Y.-T.; Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Evall, J.; *Journal of the American Chemical Society*; **1989**; *111*; 321-335

- [50] Mayor, M.; Elbing, M.; Blaszczyk, A.; *Organic and Biomolecular Chemistry*; **2004**; 2; 2722-2724
- [51] James, D. K.; Tour, J. M.; *Analytica Chimica Acta*; **2006**; 568; 2-19
- [52] Gryko, D. T.; Clausen, C.; Roth, K. M.; Dontha, N.; Bocian, D. F.; Kuhr, W. G.; Lindsey, J. S.; *Journal of Organic Chemistry*; **2000**; 65; 7345-7355
- [53] Armarego, W. L. F., Perrin, D. D.; „Purification of Laboratory Chemicals“; *Butterworth-Heinemann*; **4th Edition 1999**
- [54] Tour, J. M.; „Molecular Electronics“; *World Scientific*; **2003**
- [55] Clayden, Greves, Warren and Wothers; „Organic Chemistry“; *Oxford University Press*; **2001**
- [56] Tour, J. M.; Rawlett, A. M.; Yao, Y.; Price, D. W.; Dirk, S. M.; Kozaki, M.; Jagessar, R. C.; Reed, M. A.; Zhou, C.-W.; Chen, J.; Wang, W.; Campbell, I.; *Chemistry A European Journal*; **2001**; 7; 5118-5134
- [57] Nalimov, V. V.; „The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis“; *Pergamon Press - Oxford, London, Paris, Frankfurt*; **1963**
- [58] Palik, E. D.; „Handbook of Optical Constants of Solids“; *Elsevier*; **1998**
- [59] Möbius, D., Miller, R.; Novel Methods to Study Interfacial Layers“; *Elsevier*; **2001**
- [60] Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N.; *Langmuir*; **1990**; 6; 682-691
- [61] Mowery, M. D.; Evans, C. E.; Cai, M.; Menzel, H.; *Journal of Physical Chemistry B*; **1998**; 102; 9550-9556
- [62] Allara, D. L.; Nuzzo, R. G.; Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; *Journal of the American Chemical Society*; **1991**; 113; 7152-7167
- [63] Camillone III, N.; *Langmuir*; **2004**; 20; 1199-1206
- [64] Peterlinz, K. A.; Georgiadis, R.; *Langmuir*; **1996**; 12; 4731-4740
- [65] Jung, L. S.; Campbell, C. T.; *Physical Review Letters*; **2000**; 84; 5164-5167

- [66] Korolkov, V. V.; Allen, S.; Roberts, C. J.; Tendler, S. J.B.; *Journal of Physical Chemistry C*; **2011**; *115*; 14899-14906
- [67] Damos, F. S.; Luz, R. C. S.; Kubota, L. T.; *Langmuir*; **2005**; *21*; 602-609
- [68] Lennox, R. B.; Godin, M.; Williams, P. J.; Tabard-Cossa, V.; Laroche, O.; Beaulieu, L. Y.; Grütter, P.; *Langmuir*; **2004**; *20*; 7090-7096
- [69] Schreiber, F.; Scoles, G.; Eisenberger, P.; Schwartz, P.; *Surface Science*; **1999**; *423*; 208-224
- [70] Kang, J.; Rowntree, P. A.; *Langmuir*; **2007**; *23*; 509-516
- [71] Atkins, P. W.; „Physikalische Chemie“; *VCH - Weinheim*; **Zweite Auflage 1996**
- [72] Jung, L. S.; Campbell, C. T.; *Journal of Physical Chemistry B*; **2000**; *104*; 11168-11178
- [73] Jukubith, M. „Chemie und Chemietechnik – Memofix“; *VCH*; **1992**
- [74] Harke, M.; Teppner, R.; Schulz, O.; Motschmann, H.; Orendi, H.; *Review of Scientific Instruments*; **1997**; *68*; 3130-3134
- [75] Teppner, R.; Motschmann, H.; „Ellipsometry in Interface Science“; *Elsevier*; **2001**
- [76] Wood, R. W.; *Proceedings of the Physical Society of London*; **1902**; *18*; 269
- [77] Fano, U; *Journal of the Optical Society of America*; **1941**; *31*; 213-222
- [78] Otto, A.; *Zeitschrift für Physik*; **1968**; *216*; 398-410
- [79] Homola, J.; *Chemical Review*; **2008**; *108*; 462-493
- [80] Nuzzo, R. G.; Stewart, M. E.; Anderton, C. R.; Thompson, L. B.; Maria, J.; Gray, S. K.; Rogers, J. A.; *Journal of Chemical Physics*; **2008**; *108*; 494-521
- [81] Liedberg, B.; Lundström, I.; Stenberg, E.; *Sensors and Actuators B*; **1993**; *11*; 63-72

A. Anhang

A.1 REM-Aufnahmen

Überblick von REM-Aufnahmen der Gold Arrandee™ Goldoberflächen vor und nach dem *Self Assembling* von 1-Dodecanthiol.

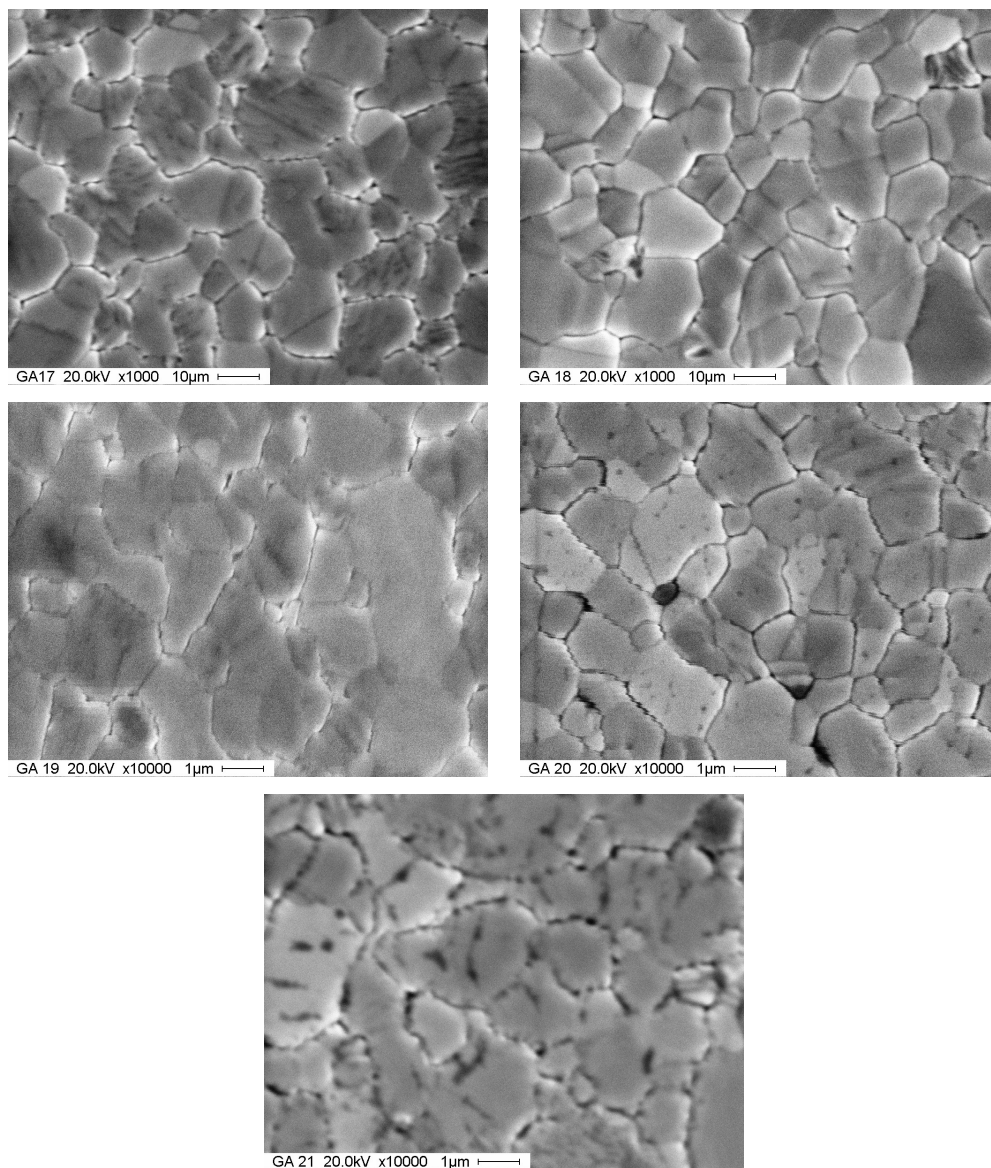


Abbildung A-1: Gold Arrandee™ Oberflächen nach dem *flame annealing*

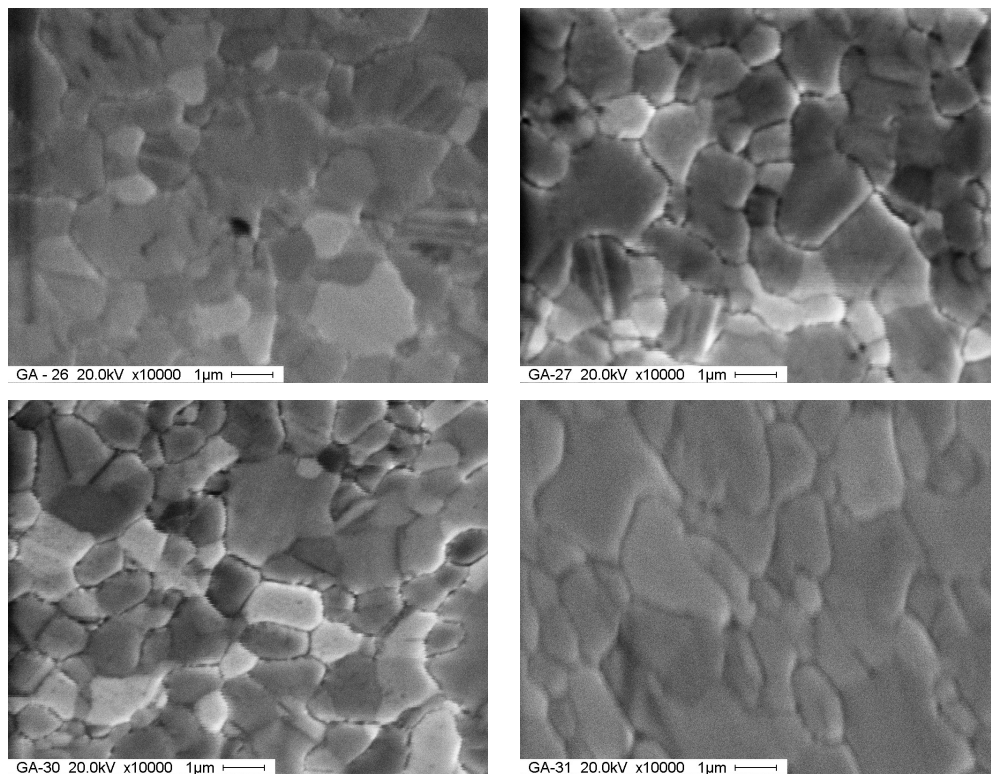


Abbildung A-2: Gold Arrandee™ Oberflächen nach dem *Self Assembling* von 1-Dodecanthiol unter Verwendung von Stickstoff als Schutzgas – Die Reaktionszeit entspricht 30 min (oben links), 1 h (oben rechts), 6 h (unten links) und 24 h (unten rechts)

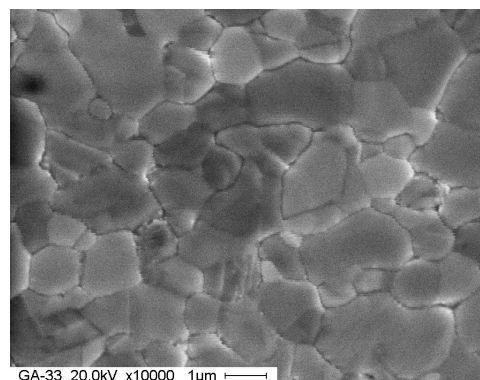


Abbildung A-3: Gold Arrandee™ Oberfläche nach dem Spülen der Platte für 6 h in Ethanol als Referenz

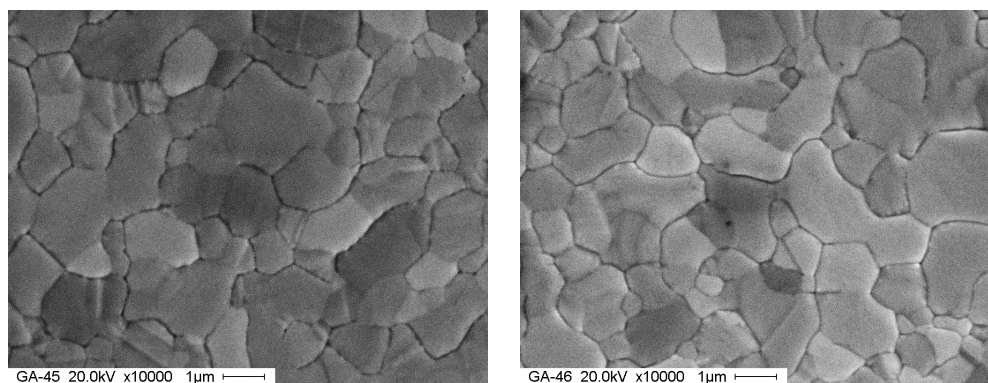


Abbildung A-4: Gold ArrandeeTM Oberflächen nach dem *Self Assembling* von 1-Dodecanthiol unter Verwendung von Argon als Schutzgas (jeweils 24 h Reaktionszeit)

A.2 FT-IR-Spektren

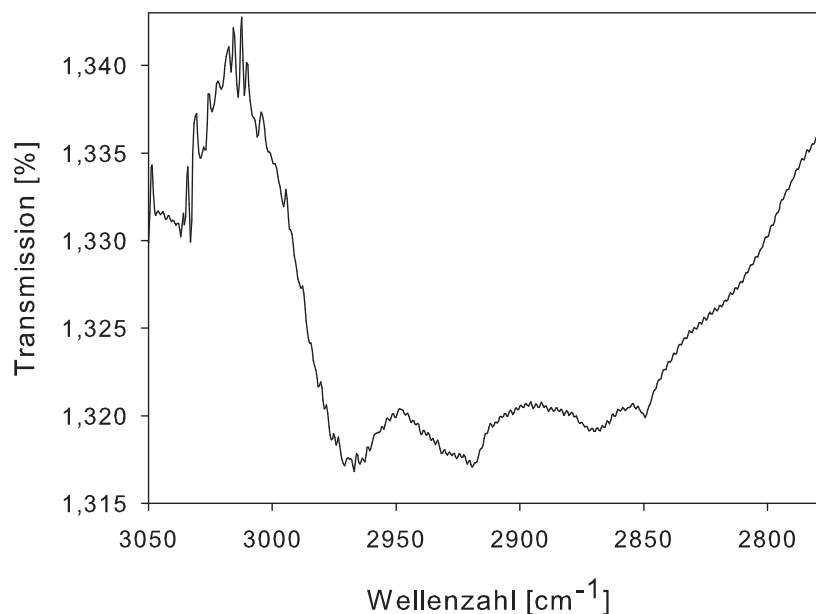


Abbildung A-5: FT-IR-Spektrum von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether **4** auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen (Reaktionszeit = 6h)

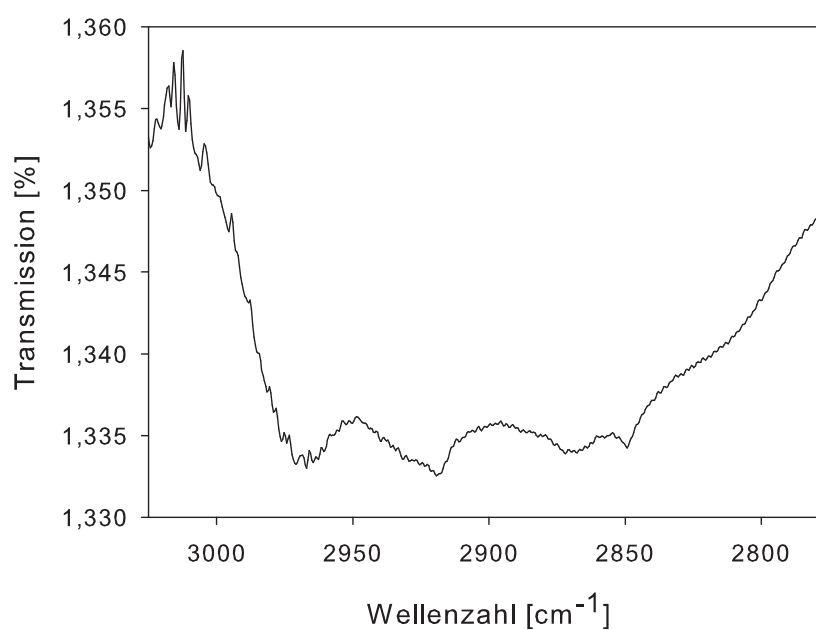


Abbildung A-6: FT-IR-Spektrum von 1-Dodecyl-*tert*-butyl-thioether **4** auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen (Reaktionszeit = 24h)

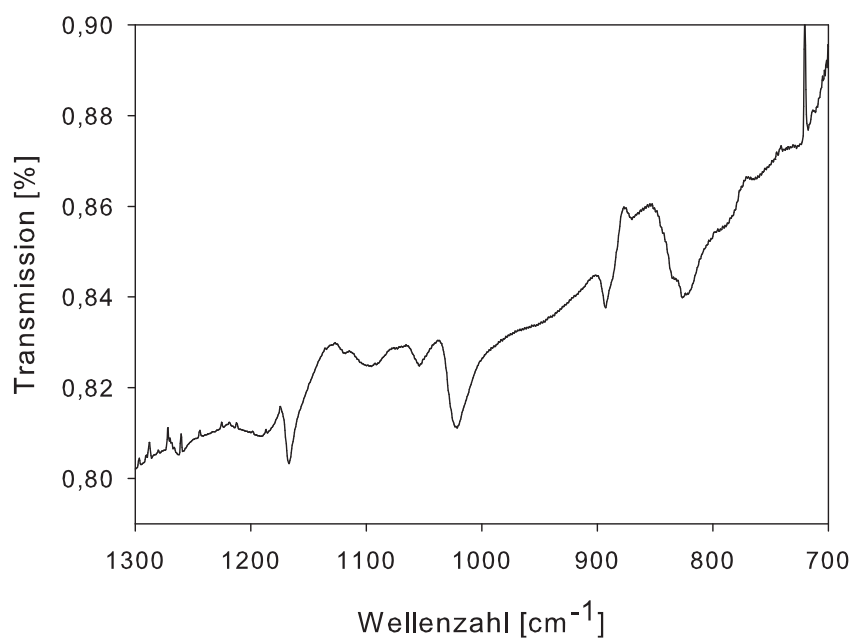


Abbildung A-7: FT-IR-Spektrum von Ferrocen-1,1'-dithiol 5 auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen (Reaktionszeit = 1 h)

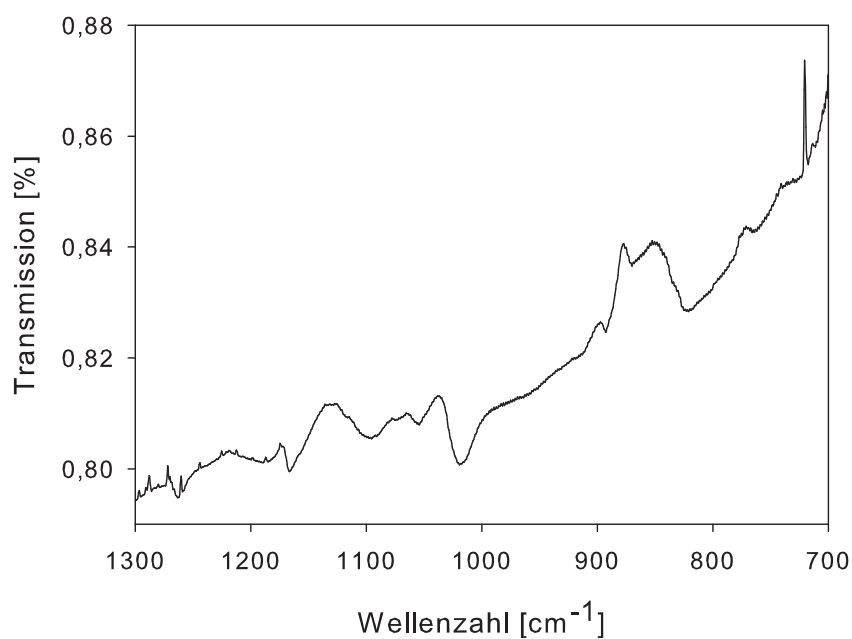


Abbildung A-8: FT-IR-Spektrum von Ferrocen-1,1'-dithiol 5 auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen (Reaktionszeit = 24 h)

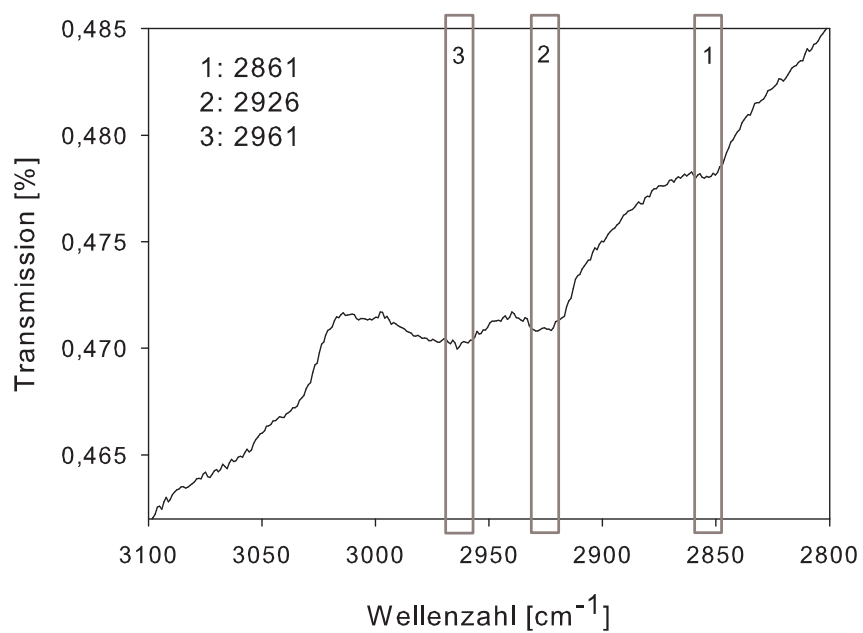


Abbildung A-9: FT-IR-Spektrum von 1-Dodecyl-thioacetat **3** auf Gold mit p-polarisiertem Licht in streifendem Einfall gemessen (Reaktionszeit = 6 h)